Über die

Einwirkung von Phenolen

auf

Pyro- und Orthophosphorsäurechlorid.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Maximilian Riegel

aus Swinemünde.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seiner lieben Mutter

sowie dem Andenken

seines verstorbenen teuren Vaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0081

Einleitung.

Im Jahre 1833 zeigte zuerst Graham, dass das Phosphorsäureanhydrid sich mit Wasser in verschiedenen Mengenverhältnissen verbindet. Er zeigte, dass sich die Pyrophosphorsäure von der Phosphorsäure durch einen Mindergehalt an Wasser unterscheidet und dass die Verschiedenheit der beiden Säuren auch in ihrem Sättigungsvermögen Basen gegenüber zum Ausdruck kommt. Er stellte folgendes Schema auf:

$3H_2O + P_2O_5 = 2H_3PO_4$ Ortophosphorsäure,
$2H_2O + P_2O_5 = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure,
$H_2O + P_2O_5 = 2HPO_3$ Metaphosphorsäure.

Diese Einteilung vermochte jedoch den thatsächlichen Verhältnissen nicht mehr ganz zu entsprechen, als durch Fleitmann und Henneberg[1] noch eine Reihe anderer Phosphorsäuren entdeckt wurde. Es ergab sich die Nothwendigkeit der Aufstellung einer neuen Reihe, in der als Ausgangspunkt für alle Säuren eine gleiche Menge Wasser gewählt wurde, und zwar 6 Moleküle. Hiernach stellen Fleitmann und Henneberg folgendes Schema auf:

I. $6H_2O + 2P_2O_5 = 4H_3PO_4$ Orthophosphorsäure,
II. $6H_2O + 3P_2O_5 = 3H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure,
III. $6H_2O + 4P_2O_5 = 2H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphorsäure,
IV. $6H_2O + 5P_2O_5 =$ . . . Dekaphosphorsäure,
V. $6H_2O + 6P_2O_5 = 12HPO_3$ Metaphosphorsäure.

[1] Lieb. Ann. 65. 322.

Nach Untersuchungen von Schwarz[1] existiert jedoch eine neue Polyphosphorsäure, die Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$, welche in obiges Schema nicht hineinpasst. Schwarz stellte daher ein neues Schema auf, indem er nicht, wie Fleitmann und Henneberg, eine gleiche Menge Wasser für alle Säuren als Ausgangspunkt wählte, sondern die homologen Glieder entsprechend ihrer synthetischen Darstellung durch wiederholte Einführung von einem Molekül Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure entstanden erklärte:

$H_3PO_4 = H_3PO_4$ Orthophosphorsäure,
$H_3PO_4 + HPO_3 = H_4P_2O_7$ Pyrophosphorsäure,
$H_3PO_4 + 2HPO_3 = H_5P_3O_{10}$ Triphosphorsäure,
$H_3PO_4 + 3HPO_3 = H_6P_4O_{13}$ Tetraphosphorsäure,
$H_3PO_4 + 4HPO_3 = H_7P_5O_{16}$,
$H_3PO_4 + 5HPO_3 = H_8P_6O_{19}$,
. . . . . .
. . . . . .
Übergang in . . . . . Metaphosphorsäure.

Ich habe im Verlaufe meiner Arbeit den Phenylester einer Säure mit 3 P-Atomen erhalten, welche mit der von Schwarz beschriebenen Triphosphorsäure identisch ist. Die bereits von Schwarz vermutete Konstitution der Säure

$$\begin{matrix} PO.(OH)_2 \\ >O \\ PO.(HO) \\ >O \\ PO.(OH)_2 \end{matrix}$$

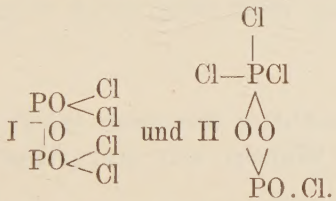
habe ich beweisen können.[2]

Von der Pyrophosphorsäure $P_2O_3(OH)_4$ leitet sich durch Ersatz der 4 Hydroxylgruppen durch 4 Chloratome das von A. Michaelis und A. Geuther[3] entdeckte

[1] Ber. 28. 4. 829.
[2] Siehe Seite 41.
[3] Ber. 4. 766.

Pyrophosphorsäurechlorid oder Pyrooxychlorphosphin ab. Dieses Chlorid ist in hohem Grade geeignet zur Darstellung organischer Abkömmlinge der Pyrophosphorsäure. Von letzterem war lange Zeit nur einer, der Tetraaethylester, bekannt. Denselben hat zuerst Clermont[1] durch Einwirkung von Jodaethyl auf pyrophosphorsaures Silber dargestellt. Später, nach Entdeckung des Chlorids hat Abbot[2] diesen Ester durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Pyrophosphorsäurechlorid dargestellt und mit dem von Clermont erhaltenen Ester identisch gefunden. Zuletzt ist von Ladewig[3] auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis eine Reihe neuer organischer Abkömmlinge durch Einwirkung von $P_2O_3Cl_4$ auf aromatische Amine dargestellt und in der Dissertation, Rostock 1896, beschrieben worden.

Für das Pyrophosphorsäurechlorid wurden von Michaelis zwei Konstitutionsmöglichkeiten aufgestellt, welche ich als die symmetrische und unsymmetrische Konstitution bezeichne.



Nach Konstitution II wäre demnach die Pyrophosphorsäure nicht ein Abkömmling der Trihydrophosphorsäure, sondern einer Perhydroxyphosphorsäure, $P(OH)_5$, in der 2 Wasserstoffatome zweier OH-Gruppen durch die divalente Gruppe PO . OH ersetzt sind.

A. Michaelis hält auf Grund einiger von demselben ausgeführten Untersuchungen die symmetrische Konstitution für die wahrscheinlichere. Derselben Ansicht stimmt auch Abbot bei, welcher das Verhalten des Pyrophosphorsäuretetraaethylesters gegen Wasser und beim Erhitzen untersucht

---

[1] Ann. 91. 375.
[2] Ber. 12. 1355.
[3] Dissert., Rostock 1896.

hat. Mir ist jedoch diese Ansicht zweifelhaft geworden. Im Laufe meiner Arbeit machte ich eine Reihe von Beobachtungen, welche sich sehr leicht nach der unsymmetrischen, schwer nach der symmetrischen Struktur erklären lassen. Ich habe daher zum Schluss meiner Arbeit die von Michaelis und Abbot ausgeführten Spaltungen wiederholt und gefunden, dass sich alle, bis auf eine, die Einwirkung von PBr_5 auf $P_2O_3Cl_4$, sehr leicht bei einer unsymmetrischen Struktur erklären lassen. Ich möchte bemerken, dass auch sämmtliche von Ladewig[1] ausgeführten Spaltungen sich sehr wohl bei einer unsymmetrischen Konstitution des Chlorids erklären lassen, was derselbe auch in seiner Einleitung ausdrücklich bemerkt hat.

Bei einem Vergleich der spezifischen Gewichte des Pyrooxychlorphosphins mit denjenigen der Phenolabkömmlinge desselben ergab sich die auffällige Erscheinung, dass die 4 Chloratome im $P_2O_3Cl_4$ sich in Bezug auf ihre räumliche Ausdehnung nicht völlig gleich verhielten.

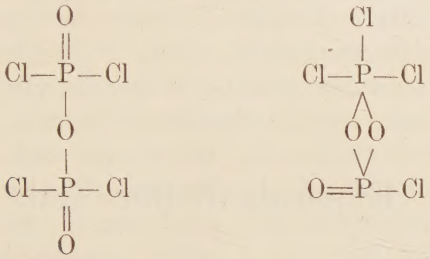
Zusammenstellung der spec. Gewichte bei 18° C bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

	Spec. Gewicht.	Durchschnittl. Differenz.
$P_2O_3Cl_4$ . . .	1,7860	0,256
$P_2O_3Cl_3(OC_6H_5)$	1,5302	0,120
$P_2O_3Cl_2(OC_6H_5)_2$	1,4102	0,129
$P_2O_3Cl_3(OC_6H_5)_3$	1,2802	0,125
$P_2O_3(OC_6H_5)_4$.	1,1549	

Es nehmen daher drei Chloratome einen gleichen Raum ein, das eine zuerst ersetzte Chloratom jedoch nur den

[1] Dissert. Rostock 1896.

halben Raum, als jedes der drei übrigen. Betrachtet man die beiden Konstitutionsmöglichkeiten.



symmetrische Struktur unsymmetrische Struktur.

so spricht dies jedenfalls für die unsymmetrische Form.

Ich möchte hier die Vermutung aussprechen, dass beide Formeln vielleicht tautomer sind. Ähnlich wie bei der Blausäure gäbe es dann eine labile oder pseudomere Form und eine stabile Form.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Pyrooxychlorphosphins.

Das Chlorid der Pyrophosphorsäure stellte ich anfangs nach dem zuerst von A. Michaelis und A. Geuther[1] angegebenen Verfahren dar. Ich erhielt dasselbe als eine farblose, klare Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,786 bei 18° C, bezogen auf Wasser von 18°. Die Analyse ergab die Reinheit der von mir untersuchten Präparate.

Chlorbestimmung.

0,2540 g Substanz ergaben 0,6084 AgCl = 0,043 Cl, entsprechend einem Gehalte von

gefunden:	berechnet:
Cl = 56,29 %	56,35 %.

Das Produkt einer anderen Darstellung (siehe unten) zeigte ein spez. Gew. von 1,810 bei 14° C. Von A. Michaelis[1] ist das spez. Gew. zu 1,56 bei 7° C. angegeben; es liegt hier jedenfalls ein Druckfehler vor. Die Rektifikation des rohen Produktes geschah im Vacuum, da bei der Destillation bei gew. Druck stets eine partielle Zersetzung eintritt. Ich fand folgende Siedepunkte:

90— 92°	bei	10	mm Druck
110—112°	„	24	„ „
124—125°	„	40	„ „
130—132°	„	53	„ „

Die Darstellung des Chlorids ist eine wesentlich einfachere und schnellere, wenn man das durch Erhitzen

[1] Ber. 4. 766.

von Bleinitrat sich entwickelnde Gasgemisch von Untersalpetersäure und Sauerstoff direkt in PCl_3 leitet. Eine mit einem eisernen Stöpsel versehene eiserne Retorte wurde mit einem geräumigen Glaskolben, in dem sich 250 g Phosphortrichlorid befanden, so durch ein langes Glasrohr verbunden, dass das Rohr ca. 1 cm über dem Niveau der Flüssigkeit mündete. Die Retorte wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (200 g) völlig wasserfreien Bleinitrats beschickt und mittels Fünfbrenners erhitzt. Für gute Kühlung des Glaskolbens muss Sorge getragen werden. Nach beendeter Gasentwickelung wurde die rote Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Phosphorpentoxyd abgegossen und rektifiziert. Ich erhielt so aus 500 g PCl_3 72 g $P_2O_3Cl_4 = 14{,}4\,\%$ Die höhere Ausbeute gegenüber dem Verfahren von Michaelis (ca 10 %) erklärt sich jedenfalls dadurch, dass das bei dem Prozess entstehende Stickoxyd durch den eingeleiteten Sauerstoff zum grössten Teil wieder in Stickstoffdioxyd übergeführt und für die Reaktion verwertet wird. Der chemische Vorgang kann durch folgende 2 Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $3\,PCl_3 + 4\,NO_2 = POCl_3 + P_2O_3Cl_4 + 2\,NOCl + NO + O$

II. $3\,PCl_3 + 6\,NO_2 = POCl_3 + P_2O_5 + 6\,NOCl.$

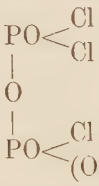
Einwirkung von 1 Mol. Phenol auf 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid.

Da die Phenole manche Eigenschaften mit den Alkoholen der Fettreihe teilen, in gewisser Hinsicht jedoch auch den eigentlichen Säuren oder Carboxylverbindungen nahestehen, so war bei der Einwirkung der Phenole auf das Pyprophosphorsäurechlorid zu erwarten, dass das Verhalten derselben zwischen den Alkoholen und Säuren stehen würde. Durch Äthylalkohol wird das Pyrophosphorsäurechlorid vollkommen gespalten, wie ich bereits in der Einleitung Seite 7 näher erläutert habe. Dieselbe Spaltung

am O-Atom erleidet das Chlorid, wenn Phenol bei höherer Temperatur auf dasselbe einwirkt, es kommt alsdann der alkoholische Charakter des Phenols zum Ausdruck. Bei einer 100° C nicht übersteigenden Temperatur jedoch konnten alle vier Chloratome successive durch den Phenolrest ersetzt werden, ohne dass Spaltung eintrat.

Monophenoxylpyrophosphorsäurechlorid.

Monophenol-O-pyrooxychlorphosphin



Abgewogene Mengen (1 Mol. auf 1 Mol.) vorher destilliertes Phenol und Pyrophosphorsäurechlorid wurden so gemischt, dass ich das Phenol in Tropfenform in das Chlorid eintrug. Das Phenol löste sich ohne Reaktion auf. Die klare Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es begann eine reichliche Salzsäureentwickelung, welche nach 6—8stündigem Erhitzen beendet war. Durch Wägen des Kolbens stellte ich fest, dass genau die für folgende Reaktion entsprechende Menge Salzsäure entwichen war.

$$P_2O_3Cl_4 + C_6H_5OH = P_2O_3Cl_3(OC_6H_5) + HCl.$$

Die erhaltene schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit, welche durch Hindurchleiten von trockner Kohlensäure von Salzsäure befreit war, stellt das Monophenol-O-pyrooxychlorphosphin dar.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Chlorbestimmung:

0,211 Substanz gaben 0,2941 AgCl = 0,07199 Cl entspr. einem Gehalte

gefunden:	berechnet:
Cl = 34,12 %	34,4 %.

Phosphorbestimmung:

0,211 Subtanz gaben 0,1483 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0414$ P entspr. einem Gehalte

gefunden:	berechnet:
P = 19,63 %	20,06 %.

Das Chlorid stellt eine klare, rötliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, welche ein spez. Gewicht von 1,5302 bei 18° besitzt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. In kaltem Wasser sinkt es ohne zu zischen unter und zersetzt sich alsdann unter starker Erwärmung, ebenso mit Alkohol. Durch verdünnte Natronlauge wird es sofort sehr heftig zersetzt, im Sinne folgender Gleichung:

$$P_2O_3Cl_3(OC_6H_5) + 4HOH = PO(OC_6H_5)(OH)_2 + PO(OH)_3 + 3HCl.$$

Wasserfreier Äther, Benzol lösen es ohne Zersetzung.

Verhalten bei der Destillation im luftverdünnten Raum.

Es fand gleich bei Beginn des Erhitzens bei 27 mm Druck eine lebhafte Gasentwickelung statt, dann begann die Flüssigkeit zu sieden und es destillierte bei 90—115° etwa $^2/_3$ der angewandten Menge über. Bei 120° wechselte ich die Vorlage und erhielt noch in sehr geringer Menge eine höher siedende Fraktion. Bei 160° fand völlige Zersetzung statt. Es hinterblieb ein durch Kohle schwarz gefärbter Rückstand. welcher sich unter Erwärmen im Wasser löste und sich als Phosphorpentoxyd erwies. Die erste bis 120° siedende Partie unterwarf ich nun der Destillation bei gewöhnlichem Druck. Zuerst ging etwas Phosphoroxychlorid über, dann destillierte der grösste Teil der Flüssigkeit zwischen 240° und 245° unzersetzt über.

Die farblose Flüssigkeit bestand aus Mono-Phenoxyl-O-oxychlorphosphin, wie die Analyse zeigte.

0,3341 Substanz ergaben 0,464 AgCl = 0,113 Cl.

0,3891 Substanz ergaben 0,2091 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0584$ P.

Berechnet für die Formel $(C_6H_5O)PO.Cl_2$	Gefunden:
Cl = 33,65 %	33,82 %
P = 14,69 %	15,01 %

Um das entstandene O-Oxychlorphosphin noch besser zu identifizieren, stellte ich die Dianilidoverbindung[1] her, welche auf diesem Wege bisher noch nicht erhalten worden ist. 1 Mol. trug ich in 4 Mol. Anilin allmählich unter starker Kühlung ein. Der entstandene Körper wurde mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des salzsauren Anilins und etwa überschüssigen Anilins mehrmals ausgekocht, mit dest. Wasser ausgewaschen und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Der Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 165° und erwies sich als vollkommen identisch mit der von Silberstein[2] durch Einwirkung von Phenol auf Dianilido-N-oxychlorphosphin oder auf Oxyphosphazobenzolanilid erhaltenen Verbindung.

Als ich die obige Reaktion ohne Kühlung ausführte, erhielt ich einen bei 124° schmelzenden Körper, welcher mit dem Anilin-N-phosphinsäurephenylester

$$C_6H_5NHP\begin{matrix}=O\\ -OC_6H_5\\ -OC_6H_5\end{matrix}$$

identisch war. Diesen Ester erhielt Schulze[3] durch Einwirkung von Phenol auf Dianilin-N-oxychlorphosphin und beschrieb denselben als Dianilin-N-phosphinsäurephenylester; ein Irrthum, der dann von Silberstein[2] aufgeklärt und auf eine Anilinabspaltung zurückgeführt wurde.

Das von mir erhaltene Mono-Phenoxyl-O-oxychlorphosphin zeigt dieselben Eigenschaften, wie das von Jacobsen[4] erhaltene. Die Angabe desselben, dass es sich mit Wasser ebenso leicht wie Phosphoroxychlorid zersetzt,

[1] O. Wallach u. Th. Heymer. Ber. 8. 1235.
[2] Dissertation. Rostock 1896.
[3] Ber. 27. 2572.
[4] Ber. 8. 15. 21.

kann ich jedoch nicht bestätigen. Einige in Wasser geworfene Tropfen waren nach 3 Stunden noch nicht völlig zersetzt.

Die Fraktion 120—160° (27 mm) ca. 1 g gab folgende Resultate bei der Analyse

0,320 Substanz ergaben 0,210 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}061$ P.

0,256 Substanz ergaben 0,355 AgCl = 0,0878 Cl,

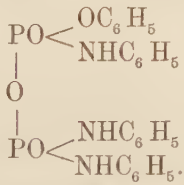
entsprechend einem Gehalte

berechnet für die Formel $P_2O_3Cl_3(OC_6H_5)$	gefunden:
Cl = 34,4 %	34,3 %
P = 20,06 %	19,4 %.

Das Monophenoxyl-O-pyrooxychlorphosphin ist daher im Vacuum nicht destillierbar und erleidet eine partielle Spaltung im Sinne folgender Gleichungen:

$$P_2O_3Cl_3(OC_6H_5) = POCl_2(OC_6H_5) + PO_2Cl$$
$$3\,PO_2Cl = POCl_3 + P_2O_5.$$

Anilid der Monophenylpyrophosphorsäure.



1 Mol. mit der doppelten Menge wasserfreien Benzols verdünntes Monophenoxyl-O-pyrooxychlorphosphin wurde mittels Scheidetrichter tropfenweise in 6 Mol. ebenfalls mit Benzol verdünntes Anilin eingetragen. Es trat starke Erwärmung ein, so dass mit Eismischung gekühlt werden musste. Nach beendeter Reaktion wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin abfiltriert und mit etwas erwärmtem Benzol nachgewaschen. Aus dem Filtrat krystallisierte der Körper allmählich aus. Derselbe wurde auf Thontellern getrocknet und durch Waschen mit Wasser vom anhaftenden salzsauren Anilin befreit. Nach wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich konstant bei 141° unter schwacher Rötung schmelzende Krystalle.

Das Anilid bildet leicht rötlich werdende undeutliche Krystalle, welche sich in kaltem Äther und Alkohol schwer lösten, leicht in Benzol und Chloroform. Mit Natronlauge gekocht, scheidet sich Anilin ab; die Lösung enthält Phenol und Phosphorsäure.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2693 Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 16° und 768 mm Druck, entsprechend 9,05 % N.

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$P_2O_3(OC_6H_5)(NHC_6H_5)_3$	
N = 8,76 %	9,05 %

Eine Elementaranalyse ergab:

0,3270 Substanz ergaben 0,724 CO_2 = 0,197 C
und 0,154 H_2O = 0,017 H

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,12 %	60,12 %
H = 4,80 %	5,107 %

Einwirkung von 1 Mol. Natriumphenylat auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$.

1 Mol. (4,75 g) vorher destilliertes Phenol wurde in der dreifachen Menge Benzol gelöst, 1,15 g Natrium hinzugesetzt und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis alles Natrium in Phenolnatrium übergegangen war. Das Gemisch wurde unter starker Kühlung in kleinen Portionen in ein Mol. (12,6 g) mit Benzol verdünntes Pyrophosphorsäurechlorid eingetragen. Ich erwärmte nun gelinde und filtrierte dann die Benzollösung von dem als gallertige Masse ausgeschiedenen Kochsalz unter einer Glocke neben Chlorcalcium ab. Nach vollständigem Abdunsten des

Benzols hinterblieb eine fast farblose Flüssigkeit, welche, wie die Analyse ergab, ein Gemisch von Tri- und Dichlorid war.

0,2635 g Substanz ergaben:

0,2522 Ag Cl = 23,4 % Cl

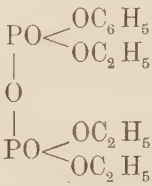
0,167 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0466 P = 17,70 % P.

$P_2 O_3 Cl_3 (OC_6 H_5)$ erfordert 34,4 % Cl u. 20,06 % P

$P_2 O_3 Cl_2 (OC_6 H_5)_2$ erfordert 19,3 % Cl u. 16,89 % P.

Es hatten also bei der Einwirkung von 1 Mol. Phenolnatrium auf 1 Mol. $P_2 O_3 Cl_4$ mehrere Moleküle des ersteren reagiert. Ein Versuch, die beiden Chloride durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu trennen, gelang nicht; es trat wiederum partielle Spaltung ein. In reichlicher Menge wurde wiederum das bei 245 ° siedende Phenoxyl-O-oxychlorphosphin erhalten. Das Diphenoxyl-O-oxychlorphosphin, welches durch Spaltung des Diphenoxyl-O-pyrooxychlorphosphins hätte entstehen müssen, wenn in letzterem die beiden Phenolreste an dasselbe P-Atom gebunden sind, erhielt ich nicht. Die beiden Phenolreste mussten daher verteilt sein. Dies bestätigte sich später. Siehe Seite 29.

Äthylester der Monophenylpyrophosphorsäure.



In 3 Mol. Natriumäthylat (5,1), welches kurz vorher durch Auflösen der berechneten Menge Natrium (1,72) in überschüssigem vollkommen wasserfreiem Alkohol dargestellt war, wurde 1 Mol. (7,7 g) Monophenoxyl-O-pyrooxychlorphosphin tropfenweise eingetragen. Nach beendeter Reaktion wurde die ganze Masse in viel kaltes destilliertes Wasser eingegossen. Der Ester sinkt als schweres Öl zu

Boden. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser so lange geschüttelt, bis dasselbe chlorfrei war, dann mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Äther im Vakuum verdunstet.

In leichterer Weise lässt sich der Ester darstellen, wenn man das betr. Chlorid in einem Überschuss von absolut wasserfreiem Alkohol löst und in einem Kölbchen vorsichtig über freier Flamme erwärmt. Schon unter dem Siedepunkt des Alkohols beginnt unter heftiger Salzsäureentwickelung die Veresterung. Man entfernt deshalb von der Flamme und lässt die Reaktion ruhig verlaufen. Zur Trennung des Esters vom Alkohol giesst man in viel Wasser und behandelt weiter wie oben. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$P_2O_3Cl_3(OC_6H_5) + 3\,C_2H_5OH = P_2O_3OC_6H_5(OC_2H_5)_3 + 3\,HCl.$$

Der auf die eine oder andere Art dargestellte Ester stellt ein klares gelbliches Öl von eigentümlichem Geruche dar.

Er löst sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, durch Wasser wird er selbst beim Kochen wenig verändert, ebenso auch durch Natronlauge. In einer Kältemischung erstarrte er nicht.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,212 g Substanz lieferten 0,3305 CO_2 = 0,0901 C
und 0,1098 H_2O = 0,0122 H.

Berechnet für die Formel $P_2O_3OC_6H_5(OC_2H_5)_3$:	Gefunden:
C = 42,30 %	42,52 %
H = 5,91 %.	5,76 %.

Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Ester vollständig unter Phenolabspaltung und Abscheidung von Kohle. Im Vakuum destilliert, tritt Spaltung am O-Atom ein. Die bei 27 mm Druck zwischen 150° und 170° siedende Flüssigkeit, ein farbloses Öl, stellt den

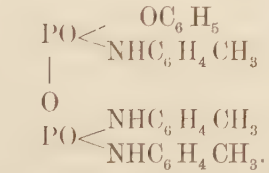
Äthylester der Monophenylphosphorsäure dar. Es hinterblieb ein bräunlicher Rückstand.

P-Bestimmung.

0,236 g Substanz ergaben 0,1115 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0311 P entsprechend einem Gehalte von

berechnet für die Formel $PO\,OC_6H_5(OC_2H_5)_2$	gefunden:
P = 13,48 %.	13,30 %.

o-Toluid der Monophenylpyrophosphorsäure.



Die Darstellung dieses Körpers ist die gleiche, wie bei dem entsprechenden Anilid. Das o-Toluid zeichnet sich jedoch durch bedeutend besseres Krystallisationsvermögen aus. Ich erhielt es aus Benzol in schönen, farblosen Nadeln, welche bei 171° unter Rötung schmolzen. Es löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, in Äther ist es fast unlöslich. Beim Kochen mit Natronlauge tritt allmählich Spaltung in o-Toluidin, Phosphorsäure und Phenol ein. Eine Elementaranalyse lieferte folgende Werthe:

0,311 g Substanz ergaben 0,609 CO_2 = 0,1661 C
0,1379 H_2O = 0,0153 H.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)NHC_6H_4CH_3)_3$:	Gefunden:
C = 59,57 %	C = 59,84 %
H = 5,14 %.	H = 4,93 %.

Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid.

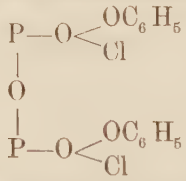
2 Mol. vollkommen wasserfreien Phenols wurden in einem Mol. $P_2O_3Cl_4$ gelöst und am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Salzsäureentwicklung wurde das Reaktionsprodukt durch Hindurchleiten von trockner Kohlensäure von anhaftender HCl befreit und und behufs Nachweises des zu erwartenden Diphenoxyl-O-pyrooxychlorphosphins in 4 Mol. in Eismischung gekühltes und mit Benzol verdünntes Anilin eingetragen. Die erhaltenen von salzsaurem Anilin völlig befreiten Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 141° und erwiesen sich als völlig identisch mit dem Anilid der Monophenylpyrophosphorsäure. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies:

0,252 g Substanz ergaben 17,6 ccm feuchten N bei 12° und 767 mm Druck 1 ccm = 1,1982 mgr = 0,02109 N.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)(NHC_6H_5)_3$:	Gefunden:
N = 8,76 %.	8,35 %.

Es war daher nur ein Choratom durch den Rest des Phenols ersetzt worden. Einige andere Versuche, durch Einwirkung von 2 Mol. Phenol auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$ bei höheren Temperaturen (bis 150°) zu dem Dichlorid zu gelangen, waren ohne Erfolg, da alsdann stets Spaltung am Sauerstoffatom eintrat.

Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin.
Diphenoxylpyrophosphorsäurechlorid.



Lässt man ein Mol. Phenol auf ein Mol. des Monophenoxyl-O-pyrooxychlorphosphins einwirken, so gelingt es

leicht, ein zweites Chloratom durch den Phenolrest zu ersetzen. Als nach 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die anfänglich reichliche Salzsäureentwicklung beendet war, wurde das Reaktionsprodukt durch Hindurchblasen von trockner Kohlensäure von anhaftender HCl befreit und analysiert.

Chlorbestimmung.

0,2098 g Substanz ergaben 0,1600 AgCl = 0,0390 Cl.

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$P_2O_3Cl_2(OC_6H_5)_2$:	
Cl = 19,3 %.	18,5 %.

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt erklärt sich durch das Entstehen sehr geringer Mengen von Triphenol-O-pyrooxychlorphosphin, wovon es nicht getrennt werden kann. Das Chlorid stellt eine etwas dicke, klare, rötlich gefärbte Flüssigkeit dar, welche an der Luft raucht und ein spez. Gewicht von 1,4102 bei 18° besitzt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. In wasserfreiem Äther und Benzol löst es sich ohne Zersetzung, mit Wasser, schneller mit Natronlauge, zersetzt es sich unter Erwärmung. Die klare Lösung enthält neben Salzsäure nur Monophenylphosphorsäure. Das durch mehr Salzsäure abgeschiedene Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und verdunstet. Nach mehrtägigem Stehen im Exsikkator erstarrte das Öl zu Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 97° schmolzen. Eine Analyse des Kupfersalzes lieferte folgende Zahlen:

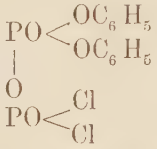
0,078 g Substanz ergaben 0,017 CuO = 0,0135 Cu

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$PO(OC_6H_5)\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Cu$.	
Cu = 17,5 %.	17,21 %.

Die Spaltung durch Natronlauge kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$P_2O_3(OC_6H_5)_2Cl_2 + 3\,H.OH = 2\,HCl + 2\,PO.(OC_6H_5)(OH)_2.$$

Hieraus, sowie aus den Spaltungsprodukten bei der Destillation (s. u. S.) ergiebt sich die symmetrische Struktur des Diphenoxylpyrophosphorsäurechlorids. Hätte dasselbe die unsymmetrische Konfiguration



so hätte dasselbe durch Natronlauge in Diphenylphosphorsäure und Phosphorsäure (neben HCl) gespalten werden müssen.

Verhalten bei der Destillation im luftverdünnten Raum.

Die Destillation im Vakuum nahm ich bei einem Drucke von 22 mm vor. Unter Nachlassen des Druckes begann gleich zu Anfang eine reichliche Gasentwicklung, bei 90° C. fing die Flüssigkeit zu destillieren an. Bei 120° (es war fast $^1/_3$ der angewandten Menge übergegangen) wechselte ich die Vorlage und erhielt eine reichliche Fraktion bis 215°. Nun wechselte ich wieder und erhielt noch eine geringe Menge eines farblosen Destillats. Bei 235° fand völlige Zersetzung statt. Es hinterblieb ein brauner, nach Phenol riechender zäher Rückstand.

Die erste Fraktion (90—120°) destillierte bei gewöhnlichem Druck bei 240—245°, bestand daher aus dem von Anschütz und Emery[1] näher untersuchten Monophenol-O-oxychlorphosphin.

Die zweite Fraktion (120° — 215°) liess sich bei gewöhnlichem Druck ebenfalls ohne Zersetzung destillieren. Dieselbe enthielt noch etwas bei 245° siedendes Monophenol-O-oxychlorphosphin, dann stieg das Thermometer rapide auf 340° und nun siedete bis 345° die gesammte Flüssigkeit über. Die Flüssigkeit wurde als Diphenol-

[1] A. 253. 120.

O-oxychlorphosphin erkannt, für welches Jacobsen[1] den Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck nicht bestimmt hatte. Durch Ersatz des Chloratoms durch den Anilinrest erhielt ich einen bei 125° schmelzenden Körper, welcher mit dem Monanilidophosphinsäurephenylester völlig identisch war. Eine Chlorbestimmung des Phosphins ergab:

0,2174 g Substanz ergaben 0,1150 Ag Cl = 0,0281 Cl.

Berechnet für die Formel $PO(OC_6H_5)_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 13,22 %.	12,90 %.

Eine Chlorbestimmung der dritten in sehr geringer Menge erhaltenen Fraktion ergab folgende Zahlen:

0,2346 g Substanz erg. 0,0944 Ag Cl = 0,0231 Cl = 9,8 % Cl.

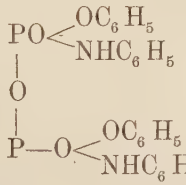
Das Triphenol - O - pyrooxychlorphosphin enthält 8,4 % Cl, es war daher anzunehmen, dass dasselbe in nicht ganz reinem Zustande vorlag. Infolge der geringen Menge konnte eine fraktionierte Destillation jedoch nicht vorgenommen werden. Der bei der Destillation gebliebene braune Rückstand löste sich unter Erwärmung in Wasser und enthielt neben Phosphorsäure Monophenylphosphorsäure.

Das Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin hatte sich bei der Vakuumdestillation vollständig nach zwei Richtungen hin gespalten. Es kann diese Spaltung durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $P_2O_3(OC_6H_5)_2Cl_2 = POCl_2OC_6H_5 . PO_2 . OC_6H_5$

II. $P_2O_3(OC_6H_5)_2Cl_2 = POCl(OC_6H_5)_2 + PO_2Cl.$

Anilid der Diphenylpyrophosphorsäure.



Ein Mol. Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin wurde mit der doppelten Menge wasserfreien Benzols vermischt

[1] Ber. 8. 1521.

und in vier Mol. Anilin tropfenweise eingetragen. Bei gelindem Erwärmen über freier Flamme erfolgte die Reaktion. Ich filtrierte dann vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin ab und liess auskrystallisieren. Der erhaltene Körper wurde gut gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Feine, farblose Nadeln, die bei 154° zu einer schwach bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, die einige Grade tiefer wieder erstarrt. In warmem Alkohol und Benzol löst es sich leicht, in Äther und Ligroin ist es unlöslich.

N-Bestimmung:

0,367 g Substanz lieferten 16,5 ccm N bei 18° und 766 mm Druck.

1 ccm = 1,1644 mgr = 0,0192 N.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)(NHC_6H_5)_2$:	Gefunden:
N = 5,87 %	5,23 %.

Eine Elementaranalyse ergab

0,2110 g Substanz ergaben 0,4643 CO_2 = 0,1269 C und 0,083 H_2O = 0,0092 H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,00 %	60,17 % C
H = 4,58 %	4,37 % H

o-Toluid der Diphenylpyrophosphorsäure.

$$PO<^{OC_6H_5}_{NHC_6H_4CH_3}$$
$$|$$
$$O$$
$$|$$
$$PO<^{OC_6H_5}_{NHC_6H_4CH_3}.$$

Das o-Toluid wurde aus 4 Mol. (8,4 g) o-Toluidin und 1 Mol. (7,2) Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin in analoger Weise wie das entsprechende Anilid dargestellt. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in feinen seiden glänzenden Nadeln, die bei 187°–188° unter Rötung schmelzen. Es ist in Äther und Ligroin ganz unlöslich.

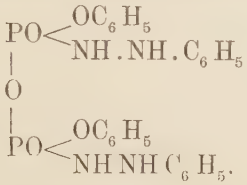
Stickstoffbestimmung:

0,2037 g Substanz ergaben 10 ccm feuchten N bei 17° und 768 mm Druck.

1 ccm = 0,0017731 N.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$:	Gefunden:
N = 5,51 %	5,75 %

Hydrazid der Diphenylpyrophosphorsäure.



Bringt man 1 Mol. (3,67 g) Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin und 4 Mol. (4,32) Phenylhydrazin, beide in viel Äther gelöst, zusammen, so erfolgt sofort Reaktion im Sinne folgender Gleichung.

$$P_2O_3Cl_2(OC_6H_5)_2 + 4\,C_6H_5NHNH_2 =$$
$$P_2O_3(OC_6H_5)_2(NHNHC_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5NHNH_2HCl.$$

Es tritt starke Trübung ein. Nach einigem Stehen schied sich ein weisser Körper ab, der sich leicht in Wasser löste und aus salzsaurem Phenylhydrazin bestand. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dickes, braunes Harz. Ich löste dasselbe in Alkohol und liess die Lösung im Exsikkator langsam verdunsten. Es blieb nun eine krystallinische noch harzige Masse, die in einer Kältemischung vollkommen erhärtete. Der harte Kuchen wurde zu Pulver zerrieben und mit Wasser so lange gewaschen, bis dasselbe keine Chlorreaktion mehr gab. Das resultierende noch braun gefärbte Hydrazid krystallisierte ich mehrmals aus ligroïnhaltigem abs. Alkohol um und erhielt es dann als wenig gelblich gefärbte Nädelchen, die konstant bei 179° schmolzen.

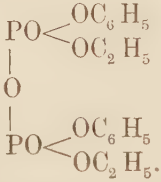
Der Körper ist in Wasser und Ligroïn unlöslich, schwer in Äther, in Alkohol und Chloroform leicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

0,2320 g Substanz ergaben 22,00 ccm N bei 768 mm Druck und 25° = 0,0248 N.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_2(NHNHC_6H_5)_2$:	Gefunden:
N = 10,90 %.	10,71 %.

Diphenylpyrophosphorsäureäthylester.



Während die Esterifizierung des Monophenol-O-pyrooxychlorphosphins beim Erwärmen mit wasserfreiem Alkohol sofort unter heftiger Reaktion erfolgt, ist dies beim Dichlorid nicht mehr der Fall, sondern geht erst beim Kochen am Rückflusskühler langsam vor sich. Der Ester wird daher besser mittels Natriumäthylat dargestellt. Der chemische Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$P_2O_3(OC_6H_5)_2Cl_2 + 2\,C_2H_5ONa = 2\,NaCl + P_2O_3(OC_6H_5)_2(OC_2H_5)_2.$$

2 Mol. Natriumäthylat, das durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in überschüssigem absolut wasserfreien Alkohol kurz vorher dargestellt war, wurde mittels Scheidetrichter tropfenweise in 1 Mol. des Diphenoxylchlorids unter starker Kühlung eingetragen. Das Chlorid war ebenfalls mit dem doppelten Volumen abs. Alkohols verdünnt worden. Nach beendigter Reaktion wurde die durch ausgeschiedenes Kochsalz weisslich getrübte Flüssigkeit in viel kaltes destilliertes Wasser gegossen. Der Ester sinkt als schweres Öl zu Boden. Dasselbe wurde

mit Äther aufgenommen und die Lösung mit destilliertem Wasser so lange geschüttelt, bis letzteres chlorfrei war. Alsdann trocknete ich über kohlensaurem Kali und liess den Äther im evakuierten Exsikkator verdunsten.

Der Ester hinterbleibt als klares, wenig gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch. Er besitzt ein spez. Gewicht von 1,194 bei 19°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Er ist in Wasser und Sodalösung unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich.

Eine Phosphorbestimmung lieferte folgende Zahlen:
0,3110 g Substanz ergaben 0,182 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}05082$ P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 16,06 %	16,34 %

Einige Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:
I. 0,2341 Substanz ergaben 0,4293 $CO_2 = 0{,}1171$ C und 0,1053 $H_2O = 0{,}0117$ H.
II. 0,231 Substanz ergaben 0,4195 $CO_2 = 0{,}1144$ C und 0,112 $H_2O = 0{,}0124$ H.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_2(OC_2H_5)_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 49,74 %	C = 50,03 %	— 49,51 %
H = 5,18 %	H = 5,01 %	— 5,37 %.

Verhalten des Esters bei der Destillation im Vakuum.

Der Ester ist weder im Vakuum, noch bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillierbar. Die Destillation nahm ich bei einem Drucke von 16 mm vor. Sie begann bei 130°. Bei 180°, nachdem fast ein Drittel des Kolbeninhalts übergegangen war, wechselte ich die Vorlage und fing bis 220° eine zweite Fraktion auf. Es hinterblieb ein rein weissgefärbter fester Rückstand.

Die erste Fraktion (130° — 180° bei 16 mm) destillierte ich noch einmal im Vakuum. Bei 18 mm Druck erhielt ich nun eine zwischen 155 und 165° siedende, farblose angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem

Drucke bei 283° — 286° unzersetzt destillierte und den Äthylester der Monophenylphosphorsäure darstellt.

Phosphorbestimmung I. und II:

I. 0,4074 g Substanz ergaben 0,190 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0528 P.
II. 0,341 g Substanz ergaben 0,1615 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0451 P.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$PO.OC_6H_5.(OC_2H_5)_2$:	I.	II.
P = 13,48 %.	12,97 %.	13,23 %.

Um den Ester noch genauer identifizieren zu können, stellte ich denselben aus dem Monophenol-O-oxychlorphosphin dar. Letzteres erhielt ich nach der von Jacobsen[1] angegebenen Methode. Beim Vermischen mit dem mehrfachen Volumen abs. Alkohols begann die Flüssigkeit sich stark zu erwärmen, und die Esterbildung fand unter starker Entwicklung von Salzsäure von selbst statt. Die weitere Reinigung geschah nach Goldacker[2], welcher diesen Ester vor mir darstellte und beschreiben wird. Der Ester destillierte bei 12 mm Druck bei 156° — 158°, bei gewöhnlichem Druck unzersetzt bei 284° — 285°. Die Siedepunkte stimmen daher genau überein. Ich fand das spez. Gewicht zu 1,32 bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Der Ester ist gegen heisse Natronlauge beständig. Mit den Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig.

Die zweite bei der Vakuumdestillation des Äthylesters der Diphenylpyrophosphorsäure erhaltene Fraktion (180° bis 230° bei 17 mm) unterwarf ich gleichfalls der erneuten Destillation im Vakuum. Bei 16 mm Druck erhielt ich nun ein zwischen 210° und 215° übergehendes Produkt, ein farbloses, eigentümlich riechendes Öl, welches mit dem Äthylester der Diphenylphosphorsäure identisch ist.

Eine Phosphorbestimmung des zuerst erhaltenen Destillats ergab:

0,1855 g Substanz lieferten 0,0692 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0196 P.

[1] Ber. 8. 1521.
[2] Dissert. Rostock 1897.

Berechnet für	Gefunden:
$PO.(OC_6H_5)_2OC_2H_5$:	
$P = 11{,}14\,\%$.	$10{,}60\,\%$.

Die Analyse des rektifizierten Esters stimmte besser.

0,213 g Substanz ergaben 0,0838 $Mg_2P_2O_7$ 0,0234 P.

Berechnet für	Gefunden:
$PO.(OC_6H_5)_2OC_2H_5$: $P = 11{,}14\,\%$.	$10{,}97\,\%$.

Auch diesen Ester habe ich zum genauen Vergleich aus dem Diphenol-O-oxychlorphosphin dargestellt. Letzteres nach Jacobsen[1]. Die Esterifizierung erfolgte nur sehr langsam beim Kochen am Rückflusskühler. Die Ausbeute ist eine schlechte. In theoretischer Ausbeute wurde der Ester erhalten, als ich 1 Mol. Natriumäthylat auf das Phosphin einwirken liess. Der Siedepunkt des Esters lag bei 212—214° bei 15—16 mm Druck, stimmt daher mit dem durch Spaltung erhaltenen Ester völlig überein. Das spez. Gewicht ermittelte ich zu 1,187 bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Gegen kochende konz. Natronlauge (1 + 2) ist der Ester beständig. Mit den Wasserdämpfen lässt er sich nicht überdestillieren.

Beim Erhitzen des Diphenylphosphorsäureäthylesters unter gewöhnlichem Druck tritt Zersetzung ein. Ich erhielt als Destillat den bei 285° siedenden Monophenylester. Der Rückstand war in Äther löslich. Es krystallisierte daraus ein bei 45° schmelzender Körper, welcher mit dem neutralen Phenylester der Phosphorsäure $PO.(OC_6H_5)_3$ völlig identisch war. Die Spaltung erfolgt daher im Sinne folgender Gleichung

$$2\ PO.(OC_6H_5)_2OC_2H_5 = PO.(OC_6H_5)_3 + PO.OC_6H_5(OC_2H_5)_2.$$

Aus vorhergehendem ist ersichtlich, dass der Äthylester der Diphenylpyrophosphorsäure in analoger Weise wie das Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin in die beiden Oxychlorphosphine sich in die beiden Äthylester der Phosphorsäure, also nach zwei Richtungen hin, gespalten hatte.

[1] Ber. 8. 1521.

Diese Spaltung könnte durch folgende 2 Gleichungen erklärt werden.

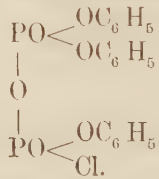
I. $P_2O_3(OC_2H_5)_2(OC_6H_5)_2 = PO \cdot OC_6H_5(OC_2H_5)_2 + PO_2OC_6H_5$.

II. $P_2O_3(OC_2H_5)_2(OC_6H_5)_2 = PO \cdot (OC_6H_5)_2OC_2H_5 + PO_2OC_2H_5$.

Ich bemerke jedoch, dass ich die auf Grund obiger Spaltung zu erwartenden beiden Ester der Metaphosphorsäure nicht erhalten habe. Vermutlich haben sich dieselben im Momente des Entstehens mit einander kondensirt und einen Körper gebildet, welcher im Destillationsrückstande enthalten war. Dieser Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Alkohol, worin er unlöslich ist, ein weisses trockenes Pulver darstellt, ist ein äusserst stabiler Körper. Ein Lösungsmittel konnte ich für denselben nicht ausfindig machen. In allen bekannteren wie C_2H_5OH, CS_2, $CHCl_3$, Äther, Benzol, Eisessig ist er vollkommen unlöslich. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Lösung unter Abspaltung von Phosphorsäure. Der Körper schmolz noch nicht bei 360°. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt er, verbrennt dann unter Hinterlassung einer weissen Asche von P_2O_5. Eine Phosphorbestimmung des Körpers ergab einen Gehalt von 25.2 % P. Die weitere Untersuchung musste ich infolge der geringen Menge aufgeben.

Einwirkung von 1 Mol. Phenol auf das Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin.

Triphenol-O-pyrooxychlorphosphin.



Ein Mol. völlig wasserfreies Phenol wurde in 1 Mol. Diphenol-O-pyrooxychlorphosphin gelöst und diese Lösung

im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es begann eine reichliche Salzsäureentwickelung, welche nach 12 Stunden beendet war. Das Reaktionsprodukt wurde durch Hindurchleiten von trockner Kohlensäure von anhaftender Salzsäure befreit und stellt dann das Triphenol-O-pyro-oxychlorphosphin in ziemlich reinem Zustande dar, in sehr geringer Menge enthält es den Tetraphenylester der Pyrophosphorsäure (siehe Verhalten gegen Natronlauge), von dem es nicht getrennt werden kann. — Das Phosphin stellt eine dicke, schwach rötliche, klare Flüssigkeit dar, welche sich in wasserfreiem Äther und Benzol leicht löst, mit Alkohol zersetzt es sich langsam. Spez. Gew. 1,2802 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18°.

Analyse: 0,214 g Substanz ergaben 0,0763 Ag Cl = 0,0187 Cl und 0,1145 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,03197 P.

Berechnet für die Formel $P_2 O_3 (OC_6 H_5)_3 Cl$:	Gefunden:
Cl = 8,40 %	Cl = 8,73 %
P = 14,62 %.	P = 14,94 %.

Verhalten bei der Destillation im Vakuum.

Bei einem Drucke von 20 mm begann die Flüssigkeit bei 190° zu sieden und nun destillierte bis 225° fast $^2/_3$ des Kolbeninhalts über. Ein höher siedendes Produkt konnte ich nicht mehr erhalten, da bei 230° völlige Zersetzung des Rückstandes eintrat unter Bildung weisser Dämpfe. Das erhaltene Destillat fraktionierte ich noch einmal im Vakuum und erhielt eine zwischen 210°—215° einheitlich siedende Flüssigkeit in reichlicher Menge. Der Siedepunkt stimmt mit dem Diphenol-O-oxychlorphosphin überein. Indem ich in der bekannten Weise das Chloratom durch den Anilinrest ersetzte, erhielt ich das bei 125° C schmelzende Anilid der Diphenylphosphorsäure.

Den braunen Destillationsrückstand löste ich in wenig Wasser und versetzte die Lösung mit Salzsäure. Es trat

eine dicke Trübung ein; am Boden schied sich ein bräunliches Öl ab. Ich nahm dasselbe in Äther auf, trocknete die Lösung mit Chlorkalcium und liess den Äther im Exsikkator verdunsten. Das Öl erstarrte in einer Kältemischung beim Reiben mit einem spitzen Glasstabe zu Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chloroform konstant bei 97—98° schmolzen und mit der Monophenylphosphorsäure identisch waren.

Verhalten gegen Natronlauge.

Uebergiesst man das Triphenol-O-pyrooxychlorphosphin mit überschüssiger 15% Natronlauge, so tritt unter Erwärmung Lösung ein. Einige wenige Krystalle des neutralen Phosphorsäurephenylesters, entstanden durch Spaltung des Tetraphenylpyrophosphorsäureesters, scheiden sich ab. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wurde durch Salzsäure ein farbloses Öl gefällt, das sich leicht unter CO_2-Entwickelung in Natriumkarbonatlösung löst und daraus wieder durch Salzsäure gefällt wird. Beim Behandeln der mittels Scheidetrichter von der wässerigen HCl-Lösung getrennten Säure mit dest. Wasser ging ca. die Hälfte des Öls in Lösung, während die andere Hälfte, als in Wasser ganz unlöslich, zurückblieb. Die letztere untersuchte ich zuerst. Ich nahm das Öl in Äther auf, trocknete denselben mit $CaCl_2$ und liess den Äther verdunsten. Nach 48 stündigem Stehen des hinterbleibenden Öls im evakuierten Exsikkator über H_2SO_4 schritt ich zur Analyse, da auch ein Versuch, das Öl in einer Kältemischung zur Krystallisation zu bringen, fehlschlug.

C- u. H-Bestimmung:

0,2301 Substanz ergaben 0,4864 CO_2 = 0,1326 C und 0,0936 H_2O = 0,0104 H.

Berechnet für die Formel $PO.(OC_6H_5)_2OH$:	Gefunden:
C = 57,60 %	57,62 %
H = 4,40 %.	4,51 %.

Phosphorbestimmung:

0,2595 g Substanz ergaben 0,1152 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0322 P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 12,41 %.	12,42 %.

Als ich das stark abgekühlte Öl mit einem Krystall des Natronsalzes impfte, erstarrte die ganze Masse strahlig. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisierten Säure lag bei 57 °.

Der in Wasser lösliche Teil des Zersetzungsprodukts besteht aus Monophenylphosphorsäure. In reinem Zustande konnte ich diese Säure nicht gewinnen, da beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade Phenol und Phosphorsäure abgespalten wurde. Die genau neutralisierte wässerige Lösung lieferte mit wenig $CuSO_4$ das hellblaue, in Wasser unlösliche, Kupfersalz.

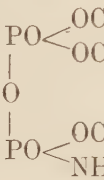
0,1345 g Substanz ergaben 0,0294 CuO = 0,0234 Cu.

Berechnet für die Formel $PO.OC_6H_5\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Cu$:	Gefunden:
Cu = 17,51 %.	17,40 %.

Das Triphenol-O-pyrooxychlorphosphin hatte sich also mit NaOH in die beiden Phenylphosphorsäuren gespalten, in folgendem Sinne:

$$P_2O_3(OC_6H_5)_3Cl + 2H.OH = HCl + PO(OC_2H_5)_2OH + PO.OC_2H_5(OH)_2.$$

Anilid der Triphenylpyrophosphorsäure.



1 Mol. Triphenol-O-pyrooxychlosphorphin (4.24) wurde in Benzol gelöst und dann tropfenweise in 2 Mol. (1,86) mit Benzol verdünntes Anilin eingetragen. Bei gelindem

Erwärmen erfolgte die Reaktion unter Abscheidung von salzsaurem Anilin. Nach dem Filtrieren und Abdunsten hinterblieb ein krystallinischer Körper, der mit Wasser gut ausgewaschen und aus heissem abs. Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Anilid stellt farblose, glänzende Schüppchen dar, die bei 167°—168° schmolzen. In kaltem Alkohol und Benzol ist der Körper schwer, in heissem leicht löslich, in Äther und Ligroïn ist er fast unlöslich.

C- u. H-Bestimmung:

0,271 g Substanz ergaben 0,5973 CO_2 und 0,1034 H_2O = 0,1629 C und 0,0115 H.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_3NHC_6H_5$:	Gefunden:
C = 59,87 %	60.11 %
H = 4,36 %.	4,24 %.

Zur Identifizierung stellte ich das Anilid auf dem umgekehrten Wege dar. Zu 1 Mol. (3,65) des bei 120° schmelzenden Monanilido-N-pyrooxychlorphosphins, welches ich nach der von Ladewig[1] angegebenen Methode dargestellt hatte, wurden 3 Mol. Phenol hinzugebracht, mit etwas Benzol versetzt und im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Als nach 24 Stunden die Salzsäureentwickelung beendet war, wurde in warmem Benzol aufgenommen und heiss filtriert. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 167°, und waren mit dem Anilid der Triphenylpyrophosphorsäure vollkommen identisch.

C- u. H-Bestimmung:

0,2220 g Substanz ergaben 0,489 CO_2 = 0,1334 C und 0,0833 H_2O = 0,00926 H.

Berechnet für $P_2O_3(OC_6H_5)_3NHC_6H_5$:	Gefunden:
C = 59,87 %	60,10 %
H = 4,36 %.	4,17 %.

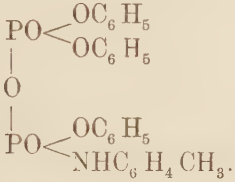
[1] Dissertation Rostock 1896.

Stickstoffbestimmung:

0,2315 g Substanz ergaben 5,6 ccm feuchten N bei 16° und 768 mm = 6,5604 mg N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,91 %.	2,84 %.

o-Toluid der Triphenylpyrophosphorsäure.



Die Darstellung des o-Toluids führte ich in analoger Weise wie die des Anilids durch Einwirkung von 1 Mol. (4,24) Triphenol - O - pyrooxychlorphosphin auf 2 Mol. (2,14) o-Toluidin aus. Ich erhielt den Körper aus heissem Alkohol in Form von farblosen, feinen Schüppchen, die konstant bei 181—182° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmolzen, die einige Grade tiefer wieder erstarrte. Das Toluid ist in warmem Alkohol und Benzol löslich, in Äther und Ligroïn unlöslich.

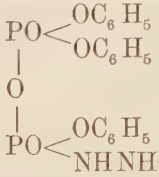
Stickstoffbestimmung:

0,2951 g Substanz ergaben 6,5 ccm feuchten N bei 19° und 766 mm Druck.

1 ccm = 0,0011589 N = 0,0075328 N.

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$P_2O_3(OC_6H_5)_3\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{2}{C}H_3$:	
N = 2,81 %.	2,55 %.

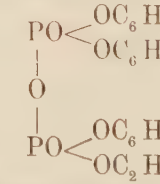
Hydrazid der Triphenylpyrophosphorsäure.



Ein Mol. (4,27) Triphenylpyrophosphorsäurechlorid und 2 Mol. (2,16) Phenylhydrazin wurden, beide in viel Äther gelöst, vereinigt. Nach einigem Stehen filtrierte ich vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab und liess den Äther verdunsten. Es hinterblieb ein dickes Öl; dasselbe wurde in Alkohol gelöst und der Alkohol im Exsikkator über H_2SO_4 verdunstet. Es resultierte eine krystallinische zähe Masse, die allmählich vollständig erhärtete. Durch Waschen mit Äther erhielt ich nun ein feines gelbweisses Pulver, welches, nachdem es von anhaftendem salzsauren Salz durch längeres Schütteln mit Wasser befreit war, auf Thontellern getrocknet und aus heissem absoluten Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Das Hydrazid stellt feine gelbliche Nadeln dar, die bei 144° schmelzen. In Äther ist es ganz unlöslich, ebenso in Wasser und Ligroïn, schwer in Chloroform, leicht in Alkohol löslich. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0.271 Substanz verbrannt. Dieselben lieferten 12,2 ccm feuchten N bei 769 mm Druck und 19° T.

Berechnet für $P_2O_3(OC_6H_5)_3NHNHC_6H_5$:	Gefunden:
N = 5,65 %.	5,53 %.

Triphenylpyrophosphorsäureäthylester.



In eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat (0,23 Na) wurde ein Mol. (4,27) des Phosphins

unter starker Kühlung langsam eingetragen; nach beendeter Reaktion wurde die weisslich trübe Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen. Am Boden des Gefässes sammelte sich ein dickes gelbliches Öl unter der milchig getrübten Flüssigkeit. Das Öl wurde nun mehrmals mit Wasser gewaschen, mittels Scheidetrichter von Wasser getrennt und im evakuierten Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet. Nach längerem Stehen in demselben wurde es klar und wasserfrei.

Der Ester stellt ein dickes, fast farbloses Öl dar vom spez. Gewicht 1,2306 bei 19°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Er ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich. Im Vakuum ist der Ester nicht destillierbar. Bei 17 mm Druck begann die Flüssigkeit bei 206° zu sieden, es ging ein farbloses Öl über. Bei 227° trat Zersetzung ein. Es blieb ein weisslicher Rückstand. Das erhaltene Destillat war in allen Punkten mit dem Diphenylphosphorsäureäthylester identisch.

Elementaranalyse.

0,2410 g Substanz ergaben 0,490 CO_2 = 0,1338 C und 0,0983 H_2O = 0,0109 H.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_3OC_2H_5$:	Gefunden:
C = 55,30 %	55,52 %
H = 4.61 %.	4,53 %.

Phosphorbestimmung.

0,3001 g Substanz ergaben 0,1538 $Mg_2P_2O_7$ = 0,043 P.

Berechnet:	Gefunden:
P = 14,28 %.	14,32 %.

Einwirkung von 4 Mol. Phenol auf 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid.

Triorthophosphorsäurephenylester.

$$\begin{array}{l} PO\,.\,(OC_6H_5)_2 \\ | \\ O \\ | \\ PO\,.\,OC_6H_5 \\ | \\ O \\ | \\ PO\,.\,(OC_6H_5)_2. \end{array}$$

In einem tarierten Kolben wurden ein Mol. (12.6 g Pyrophosphorsäurechlorid und 4 Mol. (18.8 g) Phenol mit einander gemischt und die erhaltene klare Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Als nach 36stündigem Erwärmen kein Gewichtsverlust mehr eintrat, die rötliche Flüssigkeit jedoch noch stark chlorhaltig war, erwärmte ich auf dem Ölbade auf 110°. Es entwich wieder reichlich Salzsäure. Ich steigerte die Temperatur allmählich auf 190° und unterwarf dann die Flüssigkeit, welche immer noch chlorhaltig war, der Destillation im luftverdünnten Raum, da bereits bei 180° die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte.

Bei 24 mm Druck begann die Destillation bei 210°. Bei 250°, nachdem geringe Mengen (3—4 g) eines stark chlorhaltigen Öls übergegangen waren, wechselte ich die Vorlage und erhielt nun bis 300° eine reichliche Menge (ca. 11 g) eines farblosen Öls. Ich unterbrach nun die Destillation, da ich befürchtete, dass das Thermometer gesprengt werden würde. Mit einem mir vom hiesigen chemischen Institut zur Verfügung gestellten bis 550° zeigenden Thermometer ging ich dann an die Vakuumdestillation des hochsiedenden Rückstandes. Unter langsamem konstanten Steigen des Thermometers fing ich eine erste Fraktion von 300—380° auf bei 22 mm, eine zweite Fraktion von 380—450°; dabei war zu beobachten, dass das

Thermometer sehr rasch auf 440° und nun eine Zeit lang, indem ziemlich viel überging, zwischen 440 und 450° stehen blieb. Es hinterblieb ein geringer brauner harter Rückstand; derselbe löste sich in Wasser unter Zischen unter starker Erwärmung auf. Die Lösung gab die Reaktionen der Metaphosphorsäure.

Ich schritt nun zur Untersuchung der einzelnen Destillate. Das zuerst in geringer Menge bei 220° übergegangene chlorhaltige Öl erwies sich sehr bald als Diphenoloxychlorphosphin. Mit Anilin in Reaktion gebracht erhielt ich das Anilid der Diphenylphosphorsäure, das bei 125° schmilzt.

Die zweite zwischen 250 und 300° siedende Fraktion war chlorfrei. Ich habe dieselbe durch fraktionirte Destillation im Vakuum in 2 Teile getrennt. Die erste Partie gab folgende Phosphorbestimmung:

0,2938 g Substanz lieferten 0,0997 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0278$ P.

Berechnet für $PO(OC_6H_5)_3$:	Gefunden:
P = 9,51 %.	9,80 %.

Die zweite Partie ergab:

0,3548 g Substenz lieferten 0,134 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0374$ P = 10,5 % P.

Dieselbe enthielt daher neben dem neutralen Phosphorsäurephenylester bereits in geringer Menge einen Körper von höherem Phosphorgehalt. Um zu erkennen, ob die erste, ziemlich konstant bei 250—255° bei 16 mm siedende Partie auch wirklich der neutrale Phenylester der Phosphorsäure sei, stellte ich diesen Ester nach dem Verfahren von Jacobsen, welches von Heim[1] verbessert wurde, dar. Ich erhielt ein bei 256° und 17 mm konstant siedendes Produkt, welches, in eine kalte Schale gegossen, sofort erstarrte. Die Krystalle zeigten den von Jacobsen und Heim angegebenen Schmelzpunkt von 45°. Die

[1] Ber. 16. 1765.

Siedepunkte stimmen daher ziemlich genau überein; ich erhielt denn auch meinen Ester fest, als ich das Öl mit verdünnter Natronlauge übergoss. Schmelzpunkt 45°.

Von der über 300° siedenden Fraktion nahm ich an, dass in derselben der Tetraphenylester der Pyrophosphorsäure enthalten sei. Die vorgenommenen Phosphorbestimmungen stimmten auch ziemlich gut mit dieser Annahme überein.

I. 0,3392 g Substanz ergaben 0,148 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0416 P = 12,28 % P.

II. 0,2194 g Substanz ergaben 0,0931 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0260 P = 12,53 % P.

Der Gehalt des Tetraphenylester berechnet sich zu 12,86 % P.

Dennoch erwies sich diese Annahme als irrig. Es lag ein Gemisch von neutralem Phenylphosphorsäureester mit dem nächst höher siedenden Körper vor. Aus dem Öl schieden sich bei längerem Stehen in Winterkälte in Büscheln gruppierte Krystalle aus. Ich trennte dieselben vorsichtig von der Flüssigkeit, trocknete und krystallisierte aus ligroïnhaltigem Äther um. Die Krystalle schmolzen bei 45—46° und stellten den neutralen Phenylester der Phosphorsäure dar. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit zeigte alsdann ein Gehalt von fast 14 % P.

Wie sich denn auch bei der Untersuchung des in chemischer Reinheit aus $P_2 O_3 Cl_4$ u. $C_6 H_5 O Na$ dargestellten Tetraphenylesters ergab, ist derselbe im Vakuum nicht destillierbar. Die Analysen des höchst siedenden Körpers, ein dickes Öl, zeigten folgende Zahlen:

Phosphorbestimmungen:

I. 0,489 g Substanz ergaben 0,2585 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0722 P = 14,72 %.

II. 0,2306 g Substanz ergaben 0,1269 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0354 P = 15,10 %.

III. 0,2120 g Substanz ergaben 0,1095 $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0306 P = 14,43 %.

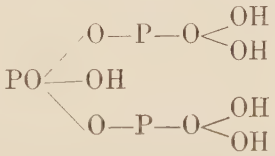
Elementaranalysen:

IV. 0,221 g Substanz erg. 0,4627 CO_2 = 0,1262 C = 57,10% C
und 0,082 H_2O = 0,0091 H = 4,12% H.

V. 0,310 g Substanz erg. 0,6433 CO_2 = 0,1755 C = 56,63% C
und 0,1116 H_2O = 0,0124 H = 4,01% H.

Berechnet für die Formel $P_3O_{10}C_{30}H_{25}$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
P = 14,58%	14,72%	15,1%	14,43%	—	—
C = 56,42%	—	—	—	57,10%	56,63%
H = 3,79%.	—	—	—	4,12%	4,01%.

Der Körper stellt den gesättigten Phenolester einer Säure mit 3 Atomen Phosphor dar, die jedenfalls mit der von Fritz Schwarz[1] beschriebenen Triphosphorsäure identisch ist und die als eine kondensierte Phosphorsäure aufzufassen ist, und zwar als Derivat der Orthophosphorsäure $PO{<}^{OH}_{OH}$, in der die beiden äusseren H-Atome durch die beiden einwertigen Reste $PO{<}^{OH}_{OH}$ ersetzt sind.



Die von Schwarz vermutete Konstitution ergiebt sich aus dem

Verhalten gegen Anilin.

Übergiesst man 1 Vol. des Esters mit 4 Vol. chemisch reinem Anilin, so tritt unter Erwärmung Umsetzung ein. Ich vervollständigte dieselbe durch einige Minuten langes Kochen am Rückflusskühler. Die klare, gelbgefärbte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem festen Krystallgemenge.

[1] Rostock, Dissertation 1895.

Dasselbe behandelte ich mit Äther. Die Masse enthielt eine reichliche Menge weisser in Äther ganz unlöslicher Krystalle, welche bei 160° schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb auch nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol konstant bei 160°. Die Krystalle waren in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser und kalter Natronlauge löslich. Die wässerige Lösung reagiert sauer. Der Körper ist identisch mit dem diphenylphosphorsaurem Anilin.

Stickstoffbestimmung.

0,3003 g Substanz ergaben 11,1 ccm feuchten N bei 15° und 746 mm Druck = 0,012757 N.

Berechnet für die Formel $PO.(OC_6H_5)_2OH.C_6H_5NH_2$:	Gefunden:
N = 4,08 %.	4,24 %.

Phosphorbestimmung:

0,1966 g Substanz ergaben 0,0685 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0191 P.

Berechnet für $PO.(OC_6H_5)_2OHNH_2C_6H_5$:	Gefunden:
P = 9,32 %.	9,71 %.

Die von den Krystallen abfiltrierte ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten des Äthers ein gelbes Öl, welches noch Anilin enthielt. Dasselbe entfernte ich durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Es blieb eine bräunliche, dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit übrig, die ich in Benzol löste. Beim langsamen Verdunsten schieden sich Krystalle aus, die bei 165—166° schmolzen und mit dem von Silberstein[1] dargestellten Dianilin-N-phosphinsäurephenylester vollkommen identisch waren.

Der Ester, welchen ich, einem Vorschlage des Herrn Professors A. Michaelis folgend, als „Triorthophosphorsäurephenylester" bezeichnet habe, hatte sich also in 2 Mol. Diphenylphosphorsäure und 1 Mol. Monophenylphosphorsäure gespalten, im Sinne folgender Gleichung:

$$P_3O_5(OC_6H_5)_5 + 4C_6H_5NH_2 = 2PO.(OC_6H_5)_2OH.NH_2C_6N_5 + PO.OC_6H_5(NHC_6H_5)_2.$$

[1] Dissert. Rostock 1896.

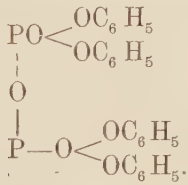
Es ergiebt sich hieraus die oben angeführte Constitution. Der Ester stellt ein gelbliches, dickes, klares Öl dar, das sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löst. Ich konnte es nicht krystallisiert erhalten; nach monatelangem Stehen hatte sich zwar am Rande des Gefässes einige Krystalle abgeschieden, die bei 62° schmolzen. Die Menge derselben war jedoch zu gering, um eine Analyse davon ausführen zu können. Durch heisse konz. Natronlauge wird der Ester unter Zersetzung gelöst. Die Entstehung des Esters ist schwer festzustellen. Nimmt man an, dass die Bildung analog wie die der Triphosphorsäure erfolgt ist, $H_4P_2O_7 + HPO_3 = H_5P_3O_{10}$, so lässt sich dieselbe durch folgende Gleichungen ausdrücken, wofür auch das Auftreten des gefundenen Phenylesters der Phosphorsäure spricht.

I. $P_2O_3(OC_6H_5)_4 = PO(OC_6H_5)_3 + PO_2(OC_6H_5)$.

II. $P_2O_3(OC_6H_5)_4 + PO_2(OC_6H_5) = P_3O_5(OC_6H_5)_5$.

Durch Einwirkung von o-Toluidin auf den Ester gewann ich sehr leicht das noch nicht beschriebene diphenylphosphorsaure o-Toluidin, das in Nadeln krystallisiert, die bei 178—179° schmelzen.

Pyrophosphorsäuretetraphenylester.



Die gesättigten Phenolester lassen sich sämmtlich in chemisch reinem Zustande durch Einwirkung von 4 Mol. Phenolnatrium auf 1 Mol. Pyrophosphorsäurechlorid darstellen. Die Darstellung der Natriumphenolate muss mit besonderer Sorgfalt geschehen; nur wenn das Natriumsalz in chemisch reinem, vollkommen wasserfreiem Zustande vorliegt, erhält man stimmende Ester. Die Darstellung der Natrium-

phenolate habe ich sämmtlich nach der Methode von Hartmann[1] ausgeführt, welche sich am besten erwies.

Der Tetraphenylester lässt sich auch durch Einwirkung von 1,5 Mol. Phenol auf 1 Mol. Triphenol-O-pyrooxychlorphosphin in reinem Zustande darstellen, indem man das überschüssige Phenol durch Auswaschen mit viel kaltem destillierten Wasser entfernt. Diese Methode ist jedoch bei den höheren Phenolen nicht anwendbar, da dieselben mit Wasser nicht entfernt werden können. Durch verdünnte Natronlauge erfolgt stets Zersetzung des Esters.

Einwirkung von 4 Mol. Phenolnatrium auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$.

In 4 Mol. (23,2) trocknen Natriumphenylats, das mit dem 2—3fachen Volumen ganz wasserfreien Äthers übergossen war, wurde 1 Mol. (12,1) gleichfalls mit dem mehrfachen Vol. Äther verdünntes Pyrophosphorsäurechlorid tropfenweise eingetragen. Während der Reaktion muss gut gekühlt werden. Ist die Reaktion beendet, so lässt man noch einige Stunden unter bisweiligem Umschütteln stehen und filtriert dann unter einer Glasglocke mit Chlorkalcium vom ausgeschiedenen Kochsalz ab. Aus dem klaren Filtrat wird der Äther im Vakuum ohne Erwärmung abgedunstet. Der Ester hinterbleibt dann als klares, dickes, bräunlich gefärbtes Öl und ist ganz rein.

Phosphorbestimmungen:

I. 0,213 Substanz ergaben 0,097 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0271 P = 12,71 %.

II. 0,212 Substanz ergaben 0,0980 $Mg_2P_2O_7$ = 0,02735 P = 12,90 %.

III. 0,2194 Substanz ergaben 0,0931 $Mg_2P_2O_7$ = 0,026 P = 12,53 %.

[1] Journ. f. pr. Ch. B. 16. 36.

Elementaranalyse:

IV. 0,2210 Substanz ergaben 0,4824 CO_2 = 0,13157 C = 59,54 % und 0,082 H_2O = 0,00911 H = 4,12 %.

Berechnet für die Formel $P_2O_3(OC_6H_5)_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
P = 12,86 %	12,71 %	12,90 %	12,53 %	—
C = 59,75 %	—	—	—	59,54 %
H = 4,14 %.	—	—	—	4,12 %.

Der Ester besitzt ein spez. Gewicht von 1,1549 bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Er ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. Durch kaltes Wasser wird er wenig verändert. Beim Vermischen mit 15 % Natronlauge tritt unter Erwärmung Spaltung in folgendem Sinne ein:

$$P_2O_3(OC_6H_5)_4 + H.OH = PO.(OC_6H_5)_3 + PO.(OC_6H_5)(OH)_2.$$

Der neutrale Phenylester, der Ester der Phosphorsäure, scheidet sich in farblosen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Schmelzpunkt 46°.

Die mit Salzsäure genau neutralisierte Lösung lieferte, mit wenig Kupfersulfat versetzt, das hellblaue Kupfersalz der Monophenylphosphorsäure.

0,1312 Substanz ergaben 0.0225 Cu = 17,19 %.

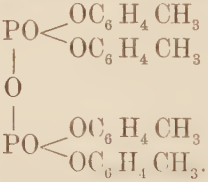
Berechnet für $PO.OC_6H_5\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Cu$ = 17,40 %.

Verhalten beim Erhitzen.

Versucht man den Tetraphenylester zu destillieren, so tritt Spaltung ein. Bei 21 mm Druck begann gegen 240° eine reichliche Destillation und nun ging bis 280° fast ⅔ der angewandten Menge über. Dann begann der braune, dicke Rückstand stark zu schäumen und stiess weisse Dämpfe aus, die sich an den kalten Teilen der Gefässwandungen als feine Tröpfchen niederschlugen. Ich hörte daher mit Erhitzen auf. Beim Öffnen des Apparats trat intensiver Phenolgeruch auf, die an den Wandungen

sitzenden Tröpfchen bestanden aus reinem Phenol. Das Hauptprodukt der Destillation erstarrte in einer Kältemischung zu bei 45—46° schmelzenden Krystallen, die sich in all' ihren Eigenschaften als dreibasischer Phosphorsäurephenylester erwiesen. In dem sauren Rückstand konnte ich neben Phosphorsäure Monophenylphosphorsäure nachweisen. Erstere, sowie das Phenol sind jedenfalls durch partielle Zersetzung dieser letzteren Säure entstanden. Ich löste den Rückstand in wenig Wasser und versetzte mit Salzsäure. Es entstand starke Trübung durch ein ausgeschiedenes Öl. Durch Ausäthern, nochmaliges Lösen in NaOH und wieder Ausfällen gewann ich dasselbe rein und farblos. Es erwies sich als die in Wasser lösliche Monophenylphosphorsäure.

Pyrophosphorsäuretetra-p-Kresylester.



Diesen Ester habe ich in analoger Weise, wie den Phenylester durch Einwirkung von 4 Mol. p-Kresolnatrium 18,1 auf 1 Mol. (8,7) $P_2O_3Cl_4$ dargestellt. Er stellt ein dickes, bräunliches, klares Öl dar, welches sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löst. Durch Natronlauge wird es in den neutralen p-Kresolester der Phosphorsäure und in Mono-p-Kresylphosphorsäure gespalten. Ersterer ist sofort fest. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus ligroïnhaltigem Äther erhielt ich diesen Ester in herrlichen, oft 1 cm grossen, derben Prismen, die dem monoklinen System angehörten. Es konnten 3 Pinakoide und 1 Doma beobachtet werden. Der Schmelzpunkt lag bei 78°. Der Ester stimmt in allen Eigenschaften mit den von Heim[1] angegebenen überein.

[1] Ber. 16. 1769.

Beim Versetzen der stark abgekühlten, filtrierten alkalischen Lösung mit Salzsäure, fiel die Mono-p-Kresylphosphorsäure krystallinisch aus. Ich trocknete auf Thon und krystallisierte zuerst aus Benzol, dann aus Chloroform um. Schmelzpunkt 116—117°. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit der von Rapp[1] aus Mono-p-Kresoxyl-o-oxychlorphosphin dargestellten Säure.

Phosphorbestimmung des Tetra-p-Kresylesters.

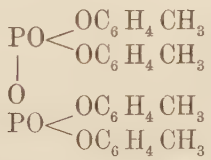
0,2096 g gaben 0,0855 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0239 P = 11,41 %.

Elementaranalyse.

0,2137 g Substanz ergaben 0,5177 CO_2 = 0,1412 C
und 0,1026 H_2O = 0,0114 H.

Berechnet für $P_2O_3(OC_6H_4CH_3)_4$:	Gefunden:
P = 11,52 %	11,41 %
C = 65,88 %	66,10 %
H = 5,49 %.	5,33 %.

Pyrophosphorsäuretetra-o-Kresylester.



Die Darstellung ist genau dieselbe, wie bei der Para-Verbindung. Der so gewonnene Ester ist chemisch rein und stellt ein klares, braunes, dickes Öl dar, welches sich leicht in Benzol, Äther und Alkohol löst und ein spez. Gewicht von 1,145 bei 25° besitzt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

[1] Ann. 244. 168.

Phosphorbestimmung.

0,3795 g Substanz ergaben 0,1583 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}044$ P.

Berechnet für $P_2O_3(OC_7H_7)_4$:	Gefunden:
P = 11,52 %.	11,64 %.

Ich versuchte diesen Ester auch durch Einwirkung von 5 Mol. o-Kresol auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$ darzustellen, indem ich in Zeiträumen von 12 Stunden immer je 1 Mol. o-Kresol dem auf dem Wasserbade erwärmten Produkt zusetzte. Ich konstatierte, dass sich wie beim Phenol die 4 Cl-Atome des $P_2O_3Cl_4$ successive durch den Rest des o-Kresols ersetzen lassen. Das Reaktionsprodukt war chlorfrei; vom überschüssigen o-Kresol konnte ich es jedoch weder durch Destillieren, noch durch NaOH befreien, da dann stets Spaltung des Esters eintrat.

Der Ester spaltet sich mit Natronlauge in den neutralen o-Kresylester der Phosphorsäure und in Mono-o-Kresylphosphorsäure. Ich hoffte, dass sich der Ester, wie bei den anderen Phenolen, im festen Zustande abscheiden würde. Das ist jedoch nicht der Fall. Der Ester scheint nicht im festen Zustande zu existieren, da er durch kein Mittel fest werden wollte. O. Heim[1] und Anna Wolkow[2], sowie Rapp[3], welche diesen Ester dargestellt haben, haben sich gleichfalls vergeblich bemüht, den Ester krystallisiert zu erhalten.

Aus der alkalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure die Mono-o-Kresylphosphorsäure als rötliches Öl aus. Ich trocknete die gewaschene, ätherische Lösung der Säure mit $CaCl_2$, filtrierte und liess den Äther im Exsikkator langsam verdunsten.

Die Säure hinterblieb als schwach rötliches Öl, das in einer Kältemischung nicht krystallisierte.

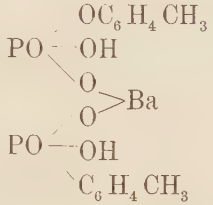
[1] Ber. 16. 1769.
[2] Jahresber. 1870. 742.
[3] Ann. 244. 168.

Phosphorbestimmung:

0,3005 g ergaben 0,1787 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}050$ P.

Berechnet für	Gefunden:
$PO.OC_6H_4CH_3(OH)_2$:	
P = 16,66 %	16,62 %

Durch Einwirkung von Baryumkarbonat auf die wässerige Lösung erhielt ich aus saurer Lösung das Bariumsalz



in undeutlichen, wasserfreien gelblichen Krystallen, die sich in Wasser leicht lösen.

0,255 g ergaben 0,1178 $BaSO_4 = 0{,}6928$ Ba.

Berechnet für	Gefunden:
$P_2O_2(OC_6H_4CH_3)_2(OH)_2\overset{O}{\underset{O}{>}}Ba$:	
Ba = 26,98 %	27,17 %

Da die Säure, wie auch die o-Kresoxyl-o-oxychlorphosphine noch nicht in der Literatur zu finden sind, habe ich dieselben dargestellt und näher untersucht. Es war zu erwarten, dass sich die o-Kresoxylphosphine in analoger Weise, wie die von Rapp[1] dargestellten Paraverbindungen nach der Gleichung

$$C_6H_4CH_3OH + POCl_3 = HCl + PO.OC_6H_4CH_3Cl_2$$

bilden würden.

Mono-o-Kresoxyl-O-orychlorphosphin.

$PO.OC_6H_4CH_3Cl_2$.

2 Mol. (61,2) $POCl_3$ und 1 Mol (21,6) o-Kresol wurden gemischt und im Ölbade am Rückflusskühler

[1] Ann. 224. 165.

erhitzt. Es begann eine reichliche Salzsäureentwicklung, welche nach 12stündigem Erhitzen auf 190° beendet war. Das klare rotgefärbte Reaktionsprodukt unterwarf ich nun der fraktionierten Destillation im Vakuum, nachdem ich vorher das überschüssige $POCl_3$ bei gew. Druck abdestilliert hatte. Bei 30 mm Druck ging zuerst noch ein wenig $POCl_3$ über, dann ging zwischen 145° und 149° fast $^4/_5$ des Kolbeninhalts über. Bei 160° wechselte ich die Vorlage und fing noch bis 250° eine gelbliche Flüssigkeit (9 g) auf. Es hinterblieb ein geringer dickflüssiger brauner Rückstand, der chlorfrei war, jedenfalls der neutrale Phosphorsäureester.

Die erste zwischen 145°—149° bei 30 mm Druck iedende Flüssigkeit stellt das reine Mono-o-Kresoxyl-O-oxychlorphosphin dar.

0,2713 Substanz ergaben 0,344 AgCl = 0,0851 C
und 0,136 $Mg_2P_2O_7$ = 0,038 P.

Berechnet für $PO.(OC_6H_4CH_3)Cl_2$:	Gefunden:
Cl = 31,55 %	31,37 %
P = 13,77 %.	14,01 %.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und ein spec. Gew. von 1,364 bei 23° besitzt, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Es destilliert bei gew. Druck (767 mm) unzersetzt bei 255° bis 257°. Mit kaltem Wasser zersetzt es sich äusserst langsam, schnell jedoch beim Erhitzen. Die klare Lösung enthält HCl und Mono-o-Kresylphosphorsäure.

Diortho-Kresol-O-oxychlorphosphin.

$PO.(OC_6H_4CH_3)_2Cl$.

Die in geringerer Menge erhaltene zweite Fraktion enthielt neben wenig Mono- hauptsächlich die Di-o-Kresyl-Verbindung. Durch fraktionierte Destillation erhielt ich

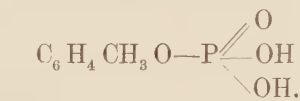
dasselbe als eine bei gewöhnlichem Druck zwischen 365 und 370° siedende, klare, gelbliche Flüssigkeit. Dieselbe besitzt ein spec. Gew. von 1,218 bei 23°, bezogen auf Wasser von 23° und raucht an der Luft. Durch Wasser wird sie selbst durch anhaltendes Kochen nicht zersetzt und unterscheidet sich dadurch von der Mono-Verbindung. Durch konz. kochende Natronlauge (1 + 1) wird es gelöst.

Cl- u. P-Bestimmung:

0,2112 g ergaben 0,363 AgCl = 0,0253 Cl und 0,0788 $Mg_2P_2O_7$ = 0,022 P.

Berechnet für $PO.(OC_7H_7)_2Cl$:	Gefunden:
Cl = 11,97 %	12,22 %
P = 10,45 %.	10,31 %.

Mono-O-Kresylphosphorsäure.



1 Mol. (11,25) Mono-o-Kresol-O-oxychlorphosphin wurden in einer Schale mit 2 Mol. (3,6) Wasser übergossen. In der Kälte trat keine Reaktion ein, bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt sie unter starker Salzsäureentwicklung heftig und ist in kurzer Zeit gemäss der Gleichung

$PO(OC_7H_7)Cl_2 + 2H_2O = PO.OC_7H_7(OH)_2 + 2HCl$

verlaufen. Es war eine klare Flüssigkeit entstanden. Beim Konzentrieren auf dem Wasserbade färbte sich dieselbe etwas rötlich, ohne dass jedoch eine weitergehende Zersetzung eintrat. Nach 2 stündigem Stehen im Exsikkator erstarrte das Öl zu einer festen Krystallmasse, welche ich auf Thontellern trocknete und aus Chloroform mehrmals umkrystallisierte.

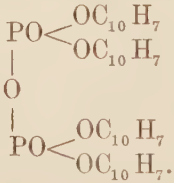
Schöne weisse sich fettig anfühlende Blättchen, die bei 86° schmelzen. In Wasser, Alkohol, Äther ist die Säure leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich. Als ich die von mir durch Spaltung des Tetra-o-Kresoxylpyrophosphorsäureesters erhaltene Säure mit einem Krystall derselben impfte, erstarrte das Öl zu Krystallen, die gleichfalls bei 85—86° schmolzen.

Elementaranalyse:

0,2103 g Substanz ergaben 0,3416 CO_2 = 0,09319 C und 0,0963 H_2O = 0,0107 H.

Berechnet für $PO.(OC_6H_4CH_3)(OH)_2$:	Gefunden:
C = 44,68%	44,31%
H = 4,79%.	5,10%.

Tetra-α-Naphtolester der Pyrophosphorsäure.



4 Mol. (16,6) α-Naphtolnatrium wurden in derselben Weise wie beim Phenolester mit 1 Mol. (6,3) $P_2O_3Cl_4$ in Reaktion gebracht.

Der Ester stellt ein klares, rotes, kaum noch flüssiges Öl dar, welches in einer Kältemischung nicht krystallisierte. Er löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform ohne sich zu zersetzen. Durch Natronlauge wird er in den sich sogleich fest abscheidenden α-Naphtolester der Phosphorsäure und in Mono-α-Naphtolphosphorsäure gespalten. Nach mehrstündigem Stehen filtrierte ich von den Krystallen ab, wusch dieselben gut aus, trocknete und krystallisierte aus Äther um. Ich erhielt bei 145° schmelzende, kleine dünne Blättchen, welche in allen Eigenschaften mit dem

von Heim[1] bereits näher untersuchten Ester übereinstimmten. Aus der alkalischen Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure eine feste bräunliche Krystallmasse aus, ich wusch dieselbe in kaltem Wasser ab, trocknete und krystallisierte aus Alkohol um. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt der von Kunz[2] beschriebenen Säure, 142°.

Phosphorbestimmungen.

I. 0,5905 g gaben 0,188 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0525 P = 8,89 % P.
II. 0,2160 g gaben 0,0706 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0197 P = 9,12 %.

Berechnet für	Gefunden:	
$P_2O_3(OC_{10}H_7)_4$:	I.	II.
P = 9,06 %.	8,89 %.	8,12 %.

Tetra-β-Naphtolester der Pyrophosphorsäure.

$$O=P<\begin{matrix}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{matrix}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad O$$
$$O=P<\begin{matrix}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{matrix}$$

Den Ester habe ich aus β-Naphtolnatrium auf dieselbe Weise wie die übrigen Ester dargestellt. Er stellt wie die α-Verbindung ein sehr dickes, braunrotes Öl dar, das sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht löst. Die Spaltung durch Natronlauge erfolgt nach folgender Gleichung.

$$P_2O_3(OC_{10}H_7)_4 + HOH = PO\,.\,(OC_{10}H_7)_3 + PO\,.\,OC_{10}H_7(OH)_2.$$

Die beiden Spaltungsprodukte gewann und reinigte ich auf dieselbe Weise, wie beim α-Naphtolester angegeben. Die Säure krystallisierte ich aus benzolhaltigem Äther um. Sie schmolz bei 166—167°, der Ester bei 110°. Beide erwiesen sich als vollkommen identisch mit den von Heim[1] und Ph. Kunz[2] näher untersuchten Verbindungen. Den Ester habe ich anlaysiert.

---

[1] Ber. 16. 1769.
[2] Rostock. Dissert. 94.
[1] Heim. Ber. 16. 1769.
[2] Rostock. Dissert. 1894.

0,3264 g gaben 0,0714 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0199 P.

Berechnet für	Gefunden:
$PO.(OC_{10}H_7)_3$:	
P = 6,51 %	6,52 %

Analysen des Tetra-β-Naphtolesters.

Phosphorbestimmung.

0,3765 g gaben 0,129 $Mg_2P_2O_7$ = 0,036 P = 9,56 % P.

Elementaranalyse.

0,312 g gaben 0,811 CO_2 = 0,2212 C = 70,91 %
und 0,1125 H_2O = 0,0125 H = 4,01 %.

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$P_2O_3(OC_{10}H_7)_4$:	
C = 70,67 %	70,91 %
H = 4,10 %	4,01 %
P = 9,06 %.	9,56 %.

Über das Molekulargewicht und die Konstitution des Pyrophosphorsäurechlorids.

Von den Entdeckern des Pyrophosphorsäurechlorids, A. Michaelis und A. Genther, ist die Dampfdichte desselben nicht bestimmt worden. Es schien mir von Interesse, das Molekulargewicht dieser Substanz zu ermitteln, da es ja nicht ausgeschlossen war, dass dasselbe vielleicht doppelt so gross, wie bisher angenommen, sein könne, was alsdann für die Aufklärung der Konstitution von Wichtigkeit gewesen wäre.

Ich nahm die Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Victor Meyer vor, indem ich die Flüssigkeit (Sdp. 210°) teils in heisser Luft von 230°, teils in sie-

dendem Chinolin (Sdp. 236°) und Naphtalin Sdp. (218°) verdampfte. Sämtliche Bestimmungen ergaben ein negatives Resultat. Die gefundene Dampfdichte lag stets bedeutend niedriger als dem einfachen Molekulargewicht ($P_2O_3Cl_4 = 252$) entsprechen würde. Im Apparat war immer eine ziemliche Menge Phosphorpentoxyd enthalten, so dass wahrscheinlich Zersetzung im Sinne folgender Gleichung:

$$3\ P_2O_3Cl_4 = 4\,POCl_3 + P_2O_5,$$

stattgefunden hatte.

Eine dieser Bestimmungen, die ich in heisser Luft von 230° vornahm und bei der ich noch ziemlich lange nach dem Einbringen erhitzt habe, gab folgendes Resultat:

0,2035 g Substanz verdrängten 27,1 ccm Luft von 21,5°.

Dieselbe stand unter einem Drucke von 765 mm Hg. Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte = 6,266.

Berechnet $P_2O_3Cl_4 = 252 : 28{,}9 = 8{,}72$.

Nimmt man nun an, dass die durch obige Gleichung ausgedrückte Spaltung erfolgt war, so entsprechen

$$0{,}2035\,P_2O_3Cl_4 = 0{,}165\,POCl_3.$$

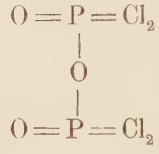
Dann berechnet sich die Dampfdichte zu **5,1896.**

Berechnet für $POCl_3 = 153{,}5 : 28{,}9 = \mathbf{5{,}31}$.

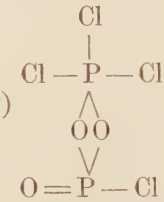
Da ich mit der Methode von Victor Meyer zu keinem Resultat gekommen war, nahm ich die Bestimmung des Molekulargewichts mit dem Beckmann'schen Apparate vor durch Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung. Ich wandte chemisch reines Benzol als Lösungsmittel an. Jede Gefrierpunktsbestimmung wurde dreimal wiederholt. Bei Anwendung von 0,5780 g $P_2O_3Cl_4$ und 27,222 g Benzol trat eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,35° ein. Daraus berechnet sich nach der Formel $m = \frac{100 \cdot g \cdot k}{G \triangle}$ das Molekulargewicht zu 303. Berechnet 252. Einige andere Bestimmungen lieferten fast die gleichen Resultate. Das Pyrophosphorsäurechlorid besitzt daher das bisher angenommene Molekulargewicht von $252 = P_2O_3Cl_4$.

Wie ich bereits in der Einleitung des Näheren erläutert habe, wurden von A. Michaelis[1] zwei Möglichkeiten der Constitution des Pyrophosphorsäurechlorids aufgestellt.

ad 1)



ad 2)



von denen derselbe No. 1, die ich in Zukunft dem Vorschlage Ladewig's[2] folgend, als „symmetrische" bezeichnen werde, für die Wahrscheinlichere hielt und dafür 3 Beweise beibrachte, von denen jedoch nur der letzte als stichhaltig angesehen werden kann. Zu 1) durch Einwirkung von 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. $P_2O_3Cl_4$ erhielt derselbe nur Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:

$$P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 2\,POCl_3 + POCl_3.$$

Betrachtet man die unsymmetrische Formel, so kann durch Einwirkung von PCl_5 auch immer nur $POCl_3$ entstehen, indem die beiden wirksamen Chloratome des PCl_5 zu dem einen P-Atom, an das nur ein Cl gebunden ist, hinzutreten, das durch die Spaltung dann freiwerdende O-Atom tritt zu dem Rest PCl_3 hinzu und bildet $POCl_3$.

ad 2) Durch Alkohol spaltete sich das Pyrophosphorsäurechlorid unter Bildung von Monoäthylphosphorsäure und Monoäthyl-O-oxychlorphosphin, nach folgenden Gleichungen.

I. $2\,P_2O_3Cl_4 + 4\,C_2H_5OH = 4\,PO\,.\,OC_2H_5Cl_2 + 2\,H_2O.$

II. $PO\,.\,OC_2H_5Cl_2 + 2\,H_2O = PO\,.\,OC_2H_5(OH)_2 + 2\,HCl.$

Es ist klar, dass das unsymmetrische $P_2O_3Cl_4$ sehr wohl dieselben Spaltungsprodukte bilden kann. Die erste Phase würde ebenso verlaufen.

I. $2\,P_2O_3Cl_4 + 4\,C_2H_5OH = 4\,PO\,.\,OC_2H_5Cl_2 + 2\,H_2O.$

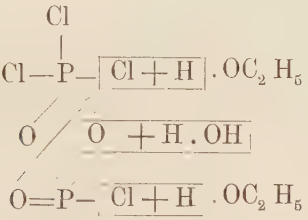
[1] Ber. 4. 766.

[2] Rostock. Dissert. 1896.

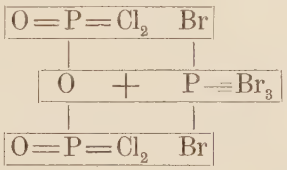
In der 2ten Phase jedoch würden zwei weitere Mol. $P_2O_3Cl_4$ mit 4 weiteren Mol. C_2H_5OH und den 2 Mol. des in Phase I. gebildeten Wassers folgendermassen reagieren:

II. $2P_2O_3Cl_4 + 4C_2H_5OH + 2H_2O = 4HCl +$
$2PO.OC_2H_5(OH)_2 + 2POCl_2(OC_2H_5)$

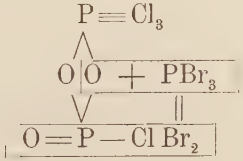
oder:



ad 3) Der dritte Beweis, die Einwirkung von PBr_5 auf $P_2O_3Cl_4$ liefert allerdings Resultate, die sich sehr leicht nach der symmetrischen, kaum nach der unsymmetrischen Struktur erklären lassen. Als Spaltungsprodukte fand A. Michaelis Phosphoroxybromchlorid und Phosphoroxybromid. Die Entstehung derselben kann durch folgendes Schema erklärt werden.



Es wurde auch eine kleine Menge $POCl_3$ gefunden; hätte das Pyrophosphorsäurechlorid die unsymmetrische Form, so müssten durch PBr_5 Phosphoroxychlorbromid, Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid als Spaltungsprodukte entstehen.



Ich habe diese Einwirkung von A. Michaelis wiederholt und kann alle Angaben desselben bestätigen. Das ebenfalls neben etwas freiem Brom beobachtete Phosphoroxychlorid konnte ich trotz sorgfältiger fraktionierter Destillation nicht von dem höher siedenden $POBrCl_2$ trennen. Die zwischen 150 und 160° übergehende Partie, in der eventuell das $POClBr_2$ enthalten sein konnte, habe ich analysiert.

0,2169 g ergaben 0,1246 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0477 P.

Berechnet für $POBrCl_2$:	Gefunden:
P = 15,65 %.	16,04 %.

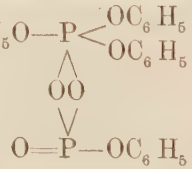
Das $POClBr_2$ enthält 12,8 % Phosphor.

Ich hatte einen ziemlich reichlichen Destillationsrückstand, der sich als P_2O_5 erwies. Wenn das gefundene $POCl_3$ durch Wärmewirkung aus $P_2O_3Cl_4$ nach der Gleichung $3\,P_2O_3Cl_4 \rightarrow 4\,POCl_3 + P_2O_5$ entstanden sein sollte, so hätte nach der Menge des rückständigen P_2O_5 zu urteilen, eine bedeutend grössere Menge $POCl_3$ gefunden werden müssen. Das Phosphoroxychlorbromid ist eine sehr wenig stabile Verbindung, welche sich vielleicht folgendermassen gespalten haben könnte:

$$2\,POClBr_2 = POB_3 + POCl_2Br.$$

Über das Verhalten des Pyrophosphorsäuretetraäthylesters beim Erhitzen und gegen Wasser.

Das Verhalten der gesättigten Phenolester der Pyrophosphorsäure gegen Natronlauge, (sie spalten sich damit in den neutralen Phenylester der Phosphorsäure und in Monophenylphosphorsäure), erklärt sich sehr leicht, wenn man für den Ester die unsymmetrische Struktur



annimmt, schwierig bei symmetrischer Struktur. Es schien

mir deshalb für die Aufklärung der Konstitution des Pyrophosphorsäurechlorids von Wichtigkeit, den Pyrophosphorsäureäthylester, welchen Abbot[1] beschrieben und näher untersucht hat, noch einmal auf sein Verhalten gegen Wasser und bei der Destillation im Vakuum zu prüfen. Dieser Ester spaltet sich nämlich nach Abbot glatt in 2 Mol. Diäthylphosphorsäure, wenn er mit Wasser zusammengebracht wird. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass in diesem Falle die unsymmetrische Struktur des Esters vollkommen ausgeschlossen wäre und daher ein sicherer Beweis für die symmetrische Struktur erbracht zu sein scheint.

Ich habe den Ester aus Pyrophosphorsäurechlorid und Natriumäthylat, wie auch den aus pyrophosphorsaurem Silber und Jodäthyl genau nach Abbot dargestellt und, wie die Analyse zeigte, in chemisch reinem Zustande erhalten. Ich fand das spec. Gewicht der Ester fast genau übereinstimmend, 1,171 resp. 1,172 bei 18°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Clermont[2], welcher den aus $Ag_4P_2O_7$ und JC_2H_5 dargestellten Ester beschrieben hat, giebt das spec. Gew. zu 1,172 bei 17° an. Abbot fand es zu 1,165 bei 17°. Die Angaben Clermonts scheinen daher richtiger zu sein.

Elementaranalyse
des Esters aus pyrophosphorsaurem Silber:

0,2120 g Substanz ergaben 0,259 CO_2		0,0706 C	33,31 %
und 0,1296 H_2O	=	0,0144 H	= 6,81 %.

Berechnet für $P_2O_3(OC_2H_5)_4$:	Gefunden:
C = 33,10 %	33,31 %
H = 6,9 %.	6,81 %.

Phosphorbestimmung
des Esters aus $P_2O_3Cl_4$ und C_2H_5ONa:
0,1498 g gaben 0,1127 $Mg_2P_2O_7$ = 0,03147 P.

[1] Jen. Zeitschr. f. M. u. Naturw. 13. 1879.
[2] Compt. rend. 33. 388.

Berechnet für $P_2O_3(OC_2H_5)_4$: Gefunden:
$P = 21{,}3\ \%$. $21{,}01\ \%$.

Das chemische Verhalten der beiden Ester ist ein vollkommen übereinstimmendes.

Übergiesst man den einen oder anderen mit Wasser, so entsteht unter schwacher, aber deutlich wahrnehmbarer Erwärmung eine durch feine Öltropfen schwach getrübte Flüssigkeit. Nach mehrstündigem Stehen wird dieselbe klar. Behandelt man sofort nach dem Vermischen die Flüssigkeit mit Äther, so nimmt derselbe das suspendierte Öl auf. Die ätherische Lösung trennte ich im Scheidetrichter von der nun klaren, wässerigen Flüssigkeit, schüttelte sie mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des letzteren, trocknete mit K_2CO_3 und verdunstete den Äther im Vakuumexsikkator. Das hinterbleibende fast farblose Öl stellt den neutralen Phosphorsäureäthylester dar und siedet bei 215—217° unter gew. Druck, im Vakuum bei 103—105° bei 24 mm Druck.

Phosphorbestimmung (vor der Destillation):

I. 0,2880 g ergaben 0,1749 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0488\ P = 16{,}98\ \%$.
II. 0,2175 g ergaben 0,132 $Mg_2P_2O_7 = 0{,}0370\ P = 17{,}01\ \%$.

Berechnet für $PO.(OC_2H_5)_3$: Gefunden:
$P = 17{,}03\ \%$. I. II.
$16{,}98\ \%$ $17{,}01\ \%$.

Die stark sauer reagierende wässerige Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Baryumkarbonat geschüttelt, nach einigen Stunden filtriert und im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 verdunstet. Die erhaltenen undeutlichen Schuppen trocknete ich bei 100°, sie waren dann frei von Krystallwasser.

I. Barytsalz der Säure (entstanden durch Spaltung des Esters aus $Ag_4P_2O_7$ und JC_2H_5).
II. 0,3009 g gaben 0,2571 $BaSO_4 = 0{,}151\ Ba = 50{,}1\ \%$.
II. 0,3281 g gaben 0,288 $BaSO_4 = 0{,}1696\ Ba = 51{,}7\ \%$.

Barytsalz der Säure (entstanden durch Spaltung des Esters aus $P_2O_3Cl_4$ und C_2H_5ONa).

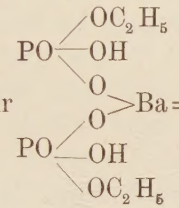
III. 0,1681 g gaben 0,149 $BaSO_4$ = 0,0876 Ba = 52,11 % Ba.

Berechnet für $PO.OC_2H_5\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}>Ba$:	Gefunden: I.	II.	III.
Ba = 52,4 %.	50,1 %.	51,7 %.	52,11 %.

Ist die wässerige Lösung der Monoäthylphosphorsäure nicht genügend mit $BaCO_3$ gesättigt und reagiert die Lösung, aus der sich das Salz ausscheidet, noch sauer, so erhält man das saure Baryumsalz in schönen, wasserfreien Nadeln.

0,2672 g gaben 0,0954 Ba = 35,7 % Ba.

Berechnet für



= 35,5 % Ba.

Nachdem ich so nachgewiesen hatte, dass sich der Phosphorsäureäther mit Wasser glatt in den Äthylester der Phosphorsäure und in Monoäthylphosphorsäure gespalten, habe ich nun auch die klare Flüssigkeit untersucht, welche entsteht, wenn der Ester mit Wasser mehrere Stunden in Berührung war. Die Flüssigkeit enthält dann nur die Diäthylphosphorsäure.

Analyse des neutralen Baryumsalzes:

0,231 g ergaben 0,1235 $BaSO_4$ = 0,0725 Ba = 31,40 %.

Berechnet für $PO(OC_2H_5)_2\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}>Ba$ = 30,9 %.
$PO(OC_2H_5)_2$

Die Entstehung von Diäthylphosphorsäure erklärt sich dadurch, dass der anfangs entstandene Phosphorsäureäthylester sich mit H_2O sofort weiter zersetzt. Carius[1]

[1] Ann. 137. 121.

welcher den Ester dargestellt hat, schreibt darüber folgendes: „Mischt man den reinen Ester in der Kälte mit Wasser, so reagiert die Lösung sofort stark sauer u. s. w.“ Aus der Lösung erhielt er diäthylphosphorsaures Blei in reichlicher Menge. Der dabei frei werdende Alkohol führt dann die in der Flüssigkeit vorhandene Monoäthylphosphorsäure in Diäthylphosphorsäure über, was von Vögeli[1] nachgewiesen worden ist. Abbot scheint daher immer nur die klare Flüssigkeit zu seinen Untersuchungen benutzt zu haben.

Verhalten bei der Destillation im Vakuum.

Ich nahm die Destillation bei einem Drucke von 24 mm vor. Bei 98° begann die Flüssigkeit zu sieden und nun ging bis 206° fast $^4/_5$ des Kolbeninhalts über. Eine höhere Temperatur konnte nicht erreicht werden, da der Rückstand sich dann unter Bildung weisser Dämpfe zersetzte. Es hinterblieb ein schwach bräunlicher Rückstand, der sich in Wasser vollkommen ohne Erwärmung löste. Eine Abscheidung von Kohle hatte nicht stattgefunden. Das Destillat siedete unzersetzt bei gewöhnlichem Druck bei 215—217° und erwies sich in allen Eigenschaften als der neutrale Phosphorsäureäthylester. Die wässerige Lösung des Rückstandes neutralisierte ich völlig mit $BaCO_3$ und erhielt das neutrale Baryumsalz der Monoäthylphosphorsäure.

0,193 Substanz ergaben 0,1013 Ba = 0,187 $BaSO_4$ = 52.5 %.

Berechnet für $PO.OC_2H_5\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Ba$ = 52,4 %.

Abbot hat das Verhalten des Pyrophosphorsäureäthylesters beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck studiert. Derselbe fand dieselben Spaltungsprodukte, ausserdem im Rückstand Kohle. Er giebt folgende Erklärung ab: „Diese Zersetzung des Pyrophosphorsäureesters ist offenbar die tiefer gehende Zersetzung eines Teils desselben unter

[1] Ann. 69. 183.

Kohleabscheidung und Bildung von Wasser geknüpft, welches letztere dann Diäthylphosphorsäure erzeugt, die nun wie ihre Salze in den neutralen Äther der Phosphorsäure und in Monoäthylphosphorsäure zerfällt."

Nach dem Verhalten bei der Destillation im Vakuum, wobei sich keine Spur von Kohle abgeschieden hatte, liegt gar keine Veranlassung vor, eine derartig tiefgehende Spaltung anzunehmen. Der Ester hat sich vielmehr glatt in Phosphorsäureäthylester und Monoäthylphosphorsäure gespalten. An der unsymmetrischen Struktur des Esters ist nach diesen Untersuchungen kaum noch zu zweifeln.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir zu jeder Zeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.